



**SÍNTESIS Y ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO,
TÉRMICO Y DE DURABILIDAD AMBIENTAL DEL
ORTOSILICATO DE ITRIO PARA SU APLICACIÓN COMO
RECUBRIMIENTO DE BARRERA AMBIENTAL**

Memoria presentada por:

Rafael Cabezas Rodríguez

Licenciado en Química

Para optar al grado de doctor por la Universidad de Sevilla

Directores:

Dr. D. Julián Martínez Fernández

Dr. D. Joaquín Ramírez Rico

Departamento de Física de la Materia Condensada

Universidad de Sevilla

Sevilla, Septiembre 2018

“I must be willing to give up what I am
in order to become what I will be.”

— **Albert Einstein**

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores de tesis, Julián Martínez Fernández y Joaquín Ramírez Rico haber confiado en mí desde el principio y haberme dado la primera oportunidad para iniciar esta etapa científica de mi vida. Muchísimas gracias por todo lo aprendido en este doctorado y todo lo conseguido científicamente hasta el día de hoy. Joaquín, muchísimas gracias por tu comprensión y paciencia.

A la Universidad de Sevilla, por ofrecerme el Contrato Predoctoral del V Plan Propio de Investigación para realizar este trabajo de tesis doctoral y por las Ayudas de Estancias Predoctorales en el Extranjero para la internacionalización de los estudiantes.

Muchas gracias a todos los miembros del Departamento de Física de la Materia Condensada por su amable acogida. A sus directores durante mi etapa de doctorando, Clara Conde y Javier Romero. Así como también a los profesores con los que he tenido el placer de compartir docencia, José Juan Luque, un ejemplo de persona al que admiro, Caroline Clauss, por darme la primera oportunidad de ser docente y confiar en mí como uno más, a Josefa Borrego por su pasión en todo lo que hace y enseñarnos todo lo que aprende, a M^a Dolores Estrada por su meticulosidad, total implicación y detalle en la docencia y a M^a Carmen Lemos, gracias por todo lo que he aprendido. También agradecer al Personal de Administración y Servicios, M^a Salud Fernández y Josefa Hernández todo su trabajo en mis gestiones administrativas, así como a José Francisco Hidalgo, por estar siempre dispuesto a ayudar en todo lo necesario y por su amable apoyo.

Al grupo de investigación al que he pertenecido, en concreto a Manuel Jiménez Melendo, por su ejemplo, su ayuda y su disponibilidad en cualquier momento. A Javier Quispe, por ser mi tercer director de tesis, por ofrecerme siempre su ayuda y sus consejos, todo el trabajo experimental no habría sido posible sin ti. A Carmen Vera, muchas gracias por todo lo que me has enseñado al principio de esta etapa.

Al Taller Mecánico de la Facultad de Física, José Luis Benjumea y Enrique Rodríguez por su amabilidad y ayuda en este trabajo. Así como al Servicio de Limpieza, especialmente a Esperanza y Carmen por su trabajo y su preocupación día a día.

A todo el personal de los Servicios Generales del servicio de Investigación de Microscopía, Laboratorio de Rayos X y Caracterización Funcional por su ayuda en este trabajo.

Je voudrais remercier au Laboratoire de Structures, Propriétés et Modélisation des Solides pour cette collaboration. Merci beaucoup pour les bons résultats que j'ai obtenus. Surtout au Directeur Guilhem Dezanneau pour son aide et son bon accueil.

I want to express a special acknowledgement to Prof. Dr. Katherine Faber to let me collaborate in Faber Research Group at Caltech. Thanks for the wonderful PhD stay that I spent there and for the wonderful people that I met: Matthew, Neal, Pad, Nori, Ben and Claire. You made me feel like home since the beginning. It was one of the best experience in my life thanks to you.

Finalmente, vorrei ringraziare al gruppo di ricerca della Prof. Dr. Monica Ferraris dal Politecnico di Torino per il suo aiuto ed amabilità nella ultima tappa della mia ricerca. Grazie mille.

Muchísimas gracias a Isa, por ser el primer gran descubrimiento de mi comienzo de tesis, gracias por toda tu bondad y cariño. Empezamos y terminamos juntos.

A Desirée, mi gran amiga y compañera. No podría haber tenido una persona mejor a mi lado para empezar una estancia, muchas gracias por la maravillosa experiencia que vivimos juntos y por todo lo que me enseñaste. Desirée, siempre nos quedará París.

A Eva, pasamos por etapas similares y al final superamos los obstáculos y conseguimos lo que nos proponemos, gracias por ser una gran amiga en estos caminos y por tu ayuda.

A todos mis increíbles amigos que me habéis apoyado en diferentes momentos de esta gran etapa. Miguel (Loncio), por ser un maravilloso apoyo en mi vida, estar siempre ayudándome y aconsejándome en cualquier momento y por nuestros paseos en Reina Mercedes. Alfonso, muchas gracias por ser la gran persona y el gran amigo que eres, por las múltiples aventuras vividas y que nos quedan por vivir. A Yolanda (mi gran Peque) y a mi maravilloso desastre Fabiola, no importa el tiempo y las distancia, nosotros somos infinitos. A Jeni y Patri, mis maravillosos hilos rojos enredados siempre en mi pensamiento, preocupándose siempre por mí y buscando siempre un momento y un lugar para compartir entre nosotros. Al Cuadrado del Verano de cinco siempre presente, a mis amigos del Cinegro, a mis maravillosas amigas que siempre tienen tiempo para verme (mi mujer Ro, Blanca, María, Elena, María Campos, Belén, Iris...).

Y por último, muchas gracias a mi familia CERN, por todo su apoyo, su preocupación y sus ánimos en esta última etapa del doctorado, por todo lo que nos queda por vivir juntos.

"Aurora, eres la siguiente, ánimo". Aurora, necesitaría escribir otra tesis para agradecerte todo lo que has hecho por mí, pero no lo haré porque me tendrías que volver a ayudar con las referencias. Estás presente en todas y cada una de las páginas de esta tesis, no habría sido posible sin ti. Gracias por comprenderme día a día y por estar a mi lado en todo momento, tanto en lo científico como en lo personal, y que siempre sea así. Gracias por enseñarme tanto, por compartir tanto y por tu cariño. Simplemente, muchas gracias por existir y estar en mi mundo. Aurora, mejor que no.

A mis padres, por ser el mejor ejemplo para ser en la vida, mis mejores maestros. Por saber antes que yo, que este momento llegaría sin perder nunca la confianza en mí y mostrándome todo su apoyo siempre. Por quererme incondicionalmente tal y como soy. Por guiarme en este mundo. Por ser todas mis razones, todas mis circunstancias. Por estar siempre en mi palabra y en mi pensamiento. Muchísimas gracias.

A mi hermano Manuel, por ser la primera persona en enseñarme los primeros pasos en este mundo. Gracias por ser todo sentimiento, por preocuparte siempre por mí, aconsejarme y estar siempre a mi lado. Gracias por demostrarme que las cosas buenas que pasan en este mundo es gracias a que existen personas como tú.

A mi maravillosa Carolina, por ser la alegría y la felicidad en la vida de mi hermano. Por su cariño hacia mí, por darme una de las mayores alegrías de mi vida.

A mi sobrino Samuel, por ser el responsable de todos mis sueños, estoy deseando que nos conozcamos.

A Javi, mi compañero en la vida, mi igual. Porque "yo soy yo y mis circunstancias" y tú me quieres y permaneces a mi lado sin condiciones. Gracias por ser mi mes de abril todos los meses del año y mi hogar en cualquier lugar del mundo. Muchas gracias por querer compartir la vida conmigo y vivirla a mi lado.

Resumen

Los cerámicos basados en silicio, tales como SiC y Si_3N_4 , son prometedores candidatos como material estructural para aplicaciones a muy alta temperatura ($>1200\text{ }^\circ\text{C}$) debido a su alto punto de fusión, su excelente estabilidad termomecánica y su baja densidad. Su aplicación por ejemplo en componentes críticos de las turbinas de gas para la generación de energía eléctrica permitiría mejorar apreciablemente su eficiencia termodinámica, reduciendo a la vez las emisiones de gases. Sin embargo, un inconveniente de estos materiales es su baja resistencia a la oxidación en entornos de combustión. En estas condiciones, la capa de sílice pasivante que se forma en entornos secos es inestable en presencia de vapor de agua, reaccionando para formar una capa resultante de hidróxidos que se volatiliza, provocando la degradación y recesión de este material en los componentes de la turbina. Para ello, se han desarrollado recubrimientos de barrera ambiental (en sus siglas en inglés, EBC) que protegen a los materiales basados en silicio de la corrosión y la erosión, mitigando sus efectos.

Los silicatos de tierras raras son la nueva generación de recubrimientos de barrera ambiental, ya que presentan una alta protección frente a la erosión, una baja velocidad de volatilización y una baja permeabilidad de oxígeno. Concretamente, ortosilicato de itrio Y_2SiO_5 , es uno de los candidatos más potenciales debido a su alto punto de fusión, baja permeabilidad de oxígeno y velocidad de volatilización baja. Sin embargo, debido a las dificultades de síntesis y sinterización de este silicato, es compleja la obtención de un monolito puro, denso y compacto de este material para evaluar sus propiedades fundamentales. Por lo que no existe mucha información acerca de las mismas como, por ejemplo, su comportamiento térmico y mecánico o su durabilidad ambiental frente a la corrosión de depósitos fundentes a alta temperatura. Estas propiedades resultan esenciales para evaluar su comportamiento a largo plazo y su vida útil como recubrimiento.

Por ello, el objetivo de este trabajo es desarrollar un procedimiento para producir un material compacto, puro y denso de Y_2SiO_5 y determinar dichas propiedades mencionadas anteriormente. Además, se realizará un estudio de la relación entre dichas propiedades y la ruta de fabricación empleada.

La primera parte del trabajo, se ha centrado en la fabricación del material de Y_2SiO_5 mediante diferentes métodos de síntesis y sinterización. Con respecto la síntesis, se ha

llevado a cabo por dos vías distintas: la reacción en estado sólido (con y sin aditivos) y la liofilización. Se han caracterizado los polvos resultantes obtenidos mediante las técnicas de difracción de Rayos X (XRD) y distribución granulométrica para realizar un análisis cristalino y de tamaño de partícula de los mismos. También se ha realizado un estudio de la termodinámica en dicho proceso de síntesis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Una vez sintetizados los polvos de Y_2SiO_5 por los diferentes métodos de síntesis, se procedió a la sinterización de los mismos para obtener un material denso y compacto mediante dos técnicas diferentes: sinterización convencional y sinterización asistida por campo eléctrico (Spark Plasma Sintering - SPS). El compacto sinterizado se caracterizó mediante difracción de Rayos X para verificar los productos cristalinos resultantes tras dicho proceso de sinterización. Además, se caracterizó detalladamente la microestructura de los materiales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

La segunda parte del trabajo ha consistido en el estudio de las propiedades fundamentales del material Y_2SiO_5 para su aplicación como recubrimiento de barrera ambiental. Se comenzó por la evaluación del comportamiento termomecánico a alta temperatura. Para ello, se llevaron a cabo ensayos mecánicos de compresión a velocidad constante y de termofluencia en compresión a carga constante en el rango de temperaturas entre 1200 y 1400 °C, gracias a los cuales se han podido determinar los mecanismos de deformación plástica implicados, así como su comparación con los diferentes modelos existentes propuestos. Además, se ha complementado este estudio mecánico con una caracterización microestructural de las muestras tras los diferentes ensayos mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

Posteriormente se procedió a la determinación de la conductividad térmica a alta temperatura del material Y_2SiO_5 , a partir de la medida experimental de la difusividad térmica mediante la técnica de Laser Flash.

Finalmente, se llevó a cabo la evaluación de la durabilidad ambiental del material Y_2SiO_5 a partir de su comportamiento frente a la corrosión de depósitos salinos consistentes en aluminosilicatos de calcio y magnesio (CMAS, por sus siglas en inglés). Estas sales están presentes típicamente en el interior de las turbinas y funden debido a la alta temperatura de operación para dar lugar a una fase vítrea altamente reactiva. Las

fases resultantes de esta interacción Y_2SiO_5 -CMAS se estudiaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Abstract

Silicon based ceramics, such as SiC and Si₃N₄, are promising materials as a structural material for high temperature applications (>1200 °C) due to their high melting point, excellent thermomechanical stability and low density. Their application in critical components in gas turbine engines for producing electrical energy would enhance their thermodynamic efficiency and reduction of gas emissions. However, a drawback of these materials is their low oxidation resistance in combustion environments. Under these conditions, a silica protective layer formed in dry environments is not stable in the presence of water steam and reacts, leading to a resulting volatile hydroxide layer. That causes the degradation and recession of these materials in gas turbine components. Thus, environmental barrier coatings (EBC) have been developed to protect these silicon based materials from erosion and corrosion, mitigating these aforementioned effects.

Rare earth silicates are a new generation of environmental barrier coatings, since they present a high erosion protection, low volatilization rate and low oxygen permeability. In particular, yttrium orthosilicate Y₂SiO₅, is one of the most potential candidates for this purpose because of its high melting point, low oxygen permeability and low volatilization rate. Nevertheless, due to the difficulties in synthesis and sintering process of yttrium silicates polycrystals, the fabrication of a pure and dense bulk of this material becomes complicated and their bulk properties have not been investigated yet. For this reason, fundamental data regarding the high-temperature thermal and mechanical behavior or environmental durability are not yet available. These key properties are necessary to assess the long-term behavior and lifetime of yttrium silicate based environmental barrier coatings. Hence, the main aim of this work is to develop a feasible procedure to produce a pure and dense Y₂SiO₅ bulk material in order to evaluate these aforementioned properties and the influence of this fabrication-properties relationship.

The first part of this work was focused on the fabrication of the Y₂SiO₅ ceramic material by means of different synthesis and sintering methods. With regard to the synthesis process, it was undergone by two different methods: solid-state reaction (with and without additives) and a freeze-drying synthesis. Final synthesized powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and particle size distribution to analyze final crystalline

products and their particle size. As well as, a thermodynamic study of different synthesis was performed by differential scanning calorimetry (DSC).

After the synthesis process, in order to obtain a dense material, Y_2SiO_5 powders were sintered by two different techniques: conventional sintering and Spark Plasma Sintering (SPS). The sintered pellets were characterized by an X-ray diffraction to verify final crystalline bulk products after the sintering process. Additionally, a microstructural study of resulting pellets was carefully observed by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM).

The second part of this work is devoted to the fundamental properties of Y_2SiO_5 material and its application as an environmental barrier coating. Firstly, a high temperature thermomechanical behavior was assessed. For this purpose, compression resistance and compressive creep at constant load tests were carried out in the range of temperature from 1200 to 1400 °C. This made possible to determine plastic deformation mechanisms involved, as well as a comparison with the existing models. A microstructural complementary study of deformed samples was performed by scanning and transmission electronic microscopy.

Subsequently, a high temperature thermal conductivity study of Y_2SiO_5 was undergone by means of the thermal diffusivity measurement performed by Laser Flash technique.

Finally, Y_2SiO_5 environmental durability assessment for corrosion behavior of typical engine deposits was studied. These are based on highly reactive calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS) deposits that melt into a highly reactive glass caused by a high temperature gas engine performance. Resulting final phases from Y_2SiO_5 -CMAS interaction were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC).

Índice general

Síntesis y estudio del comportamiento mecánico, térmico y de durabilidad ambiental del ortosilicato de itrio para su aplicación como recubrimiento de barrera ambiental

Capítulo 1 Introducción y objetivos

1.1 Introducción.	1
1.2 Objetivos.	2
1.3 Descripción de la memoria.	2
1.4 Referencias.	4

Capítulo 2 Antecedentes

2.1 Materiales cerámicos basados en silicio para aplicaciones estructurales a alta temperatura y sus limitaciones.	6
2.1.1 Oxidación de materiales cerámicos basados en silicio.....	8
2.1.2 Volatilidad y degradación en entornos de turbinas de gas.	8
2.2 Recubrimientos de barrera ambiental.	12
2.2.1 Requerimientos previos de un recubrimiento de barrera ambiental.	13
2.2.2 Desarrollo previo de recubrimientos de barrera ambiental.	15
2.3 Recubrimientos de barrera ambiental basados en silicatos tierras raras.	22
2.4 Silicato de itrio, Y_2SiO_5	26
2.5 Referencias	28

Capítulo 3 Síntesis de Y_2SiO_5

3.1 Introducción	34
3.2 Antecedentes.	35
3.3 Síntesis de polvos de Y_2SiO_5	37
3.3.1 Síntesis por reacción en estado sólido	37
3.3.1.1 Introducción.	37
3.3.1.2 Procedimiento experimental.	38
3.3.2 Síntesis por liofilización.	40
3.3.2.1 Introducción.	40
3.3.2.2 Procedimiento experimental.	40
3.4 Resultados y caracterización de la síntesis de Y_2SiO_5	41
3.4.1 Análisis del tamaño de partícula mediante difracción láser.	41
3.4.2 Difracción de Rayos X (XRD).	43
3.4.3 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	45
3.5 Conclusiones.	47
3.6 Referencias.	49

Capítulo 4 Sinterización de Y_2SiO_5

4.1 Introducción y antecedentes.....	52
4.2 Método experimental.	54
4.2.1 Sinterización convencional	54
4.2.2 Sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS)	55
4.3 Caracterización microestructural	55
4.3.1 Análisis del tamaño de partícula.	55
4.3.2 Difracción de Rayos X (XRD).	56
4.3.3 Análisis por microscopía electrónica	58
4.3.4 Densidad.	68
4.4 Conclusiones.	70
4.5 Referencias	71

Capítulo 5 Comportamiento mecánico y térmico a alta temperatura

5.1 Introducción	73
5.2 Antecedentes.	78
5.3 Materiales	81
5.4 Procedimiento experimental.	81
5.4.1 Ensayos de compresión a velocidad constante.	81
5.4.2 Ensayos de fluencia.	82
5.4.3 Medida de la conductividad térmica.	83
5.5 Resultados y discusión.	85
5.5.1 Ensayos de compresión a velocidad constante.	85
5.5.2 Ensayos de Fluencia.	98
5.5.3 Medida de la conductividad térmica.	111
5.6 Conclusiones.	114
5.7 Referencias	115

Capítulo 6 Durabilidad ambiental

6.1 Introducción	120
6.2 Antecedentes	121
6.3 Procedimiento experimental.	123
6.3.1 Interacción Y_2SiO_5 -CMAS en forma de polvo.....	123
6.3.2 Reacción en la intercara Y_2SiO_5 -CMAS.	124
6.4 Resultados y discusión.	124
6.4.1 Interacción Y_2SiO_5 -CMAS.	124
6.4.2 Reacción en la intercara Y_2SiO_5 -CMAS.	130
6.5 Conclusiones.	136
6.6 Referencias	137

Capítulo 7 Conclusiones generales 139

Conclusions 144

Capítulo 1 Introducción y objetivos

Capítulo 1 Introducción y objetivos

1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Descripción de la memoria.	2
1.4 Referencias.	4

1.1 Introducción.

El presente trabajo se centra en el estudio de la síntesis y propiedades de silicato de itrio, Y_2SiO_5 , como material de recubrimiento de barrera ambiental de materiales cerámicos basados en Si, tales como SiC y Si_3N_4 , para aplicaciones a alta temperatura.

Su excelente estabilidad termomecánica y baja densidad hacen de estos materiales cerámicos basados en el silicio (SiC, Si_3N_4) candidatos prometedores para este tipo de aplicaciones. Como por ejemplo, en componentes críticos de turbinas de gas o aplicaciones espaciales [1, 2]. Sin embargo, estos materiales presentan baja resistencia a la oxidación en entornos de combustión [3-6] como es el caso de estas aplicaciones. Por esta razón, es necesario el desarrollo de materiales cuya función sea de recubrimiento de barrera ambiental de estos materiales cerámicos basados en el silicio para protegerlos contra la erosión y la corrosión, mitigando así sus efectos [7].

Los silicatos de tierras raras pertenecen a esta nueva generación de recubrimientos de barrera ambiental [8]. Por ello, un excelente candidato para este fin es ortosilicato de itrio, Y_2SiO_5 , debido a su alto punto de fusión, baja velocidad de volatilización y baja permeabilidad de oxígeno [9-12].

Sin embargo, debido a las dificultades de síntesis y sinterización del mismo, no existe mucha información acerca de las propiedades de este material, como por ejemplo su comportamiento mecánico (resistencia a la compresión o termofluencia en compresión) y térmico a alta temperatura, así como su comportamiento frente a la corrosión de sales vítreas presentes en entornos de combustión. Dichas propiedades resultan esenciales

para evaluar su comportamiento a largo plazo y su vida útil como recubrimiento de barrera ambiental.

1.2 Objetivos.

El objetivo fundamental de este trabajo es el estudio del material cerámico ortosilicato de itrio, Y_2SiO_5 , como candidato de recubrimientos de barrera ambiental. Principalmente, se basará en la obtención de un monolito puro y denso de ortosilicato de itrio, Y_2SiO_5 , para evaluar sus propiedades mecánicas y térmicas a alta temperatura y su comportamiento frente a la corrosión de sales vítreas presentes en entornos de combustión.

Por ello, se abordarán distintos aspectos, desde la síntesis y la sinterización del mismo, pasando por su caracterización física, la determinación de sus propiedades termomecánicas, su reactividad frente a sales vítreas presentes en entornos de combustión, y su evolución microestructural.

Concretamente, el plan de trabajo se desarrolló realizando los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de un procedimiento factible de síntesis mediante métodos físicos y químicos que permita obtener un material puro de ortosilicato de itrio, Y_2SiO_5 .
- Obtención de monolitos densos de las composiciones seleccionadas mediante distintas técnicas de sinterización
- Evaluación de las propiedades mecánicas a alta temperatura: resistencia a compresión y termofluencia en compresión.
- Caracterización física: difusividad térmica y conductividad térmica.
- Comportamiento frente a la corrosión de sales vítreas presentes en entornos de combustión y evaluación de su estabilidad microestructural.

1.3 Descripción de la memoria.

La presente memoria está estructurada en siete capítulos. En este primer capítulo, Capítulo1, se describe brevemente el trabajo, los principales objetivos del mismo y un breve desarrollo del contenido de cada capítulo.

En el Capítulo 2 se presenta una revisión bibliográfica sobre las ventajas de los materiales basados en el silicio para aplicaciones estructurales a alta temperatura. En concreto, para motores en turbinas de gas, así como sus limitaciones acerca de su oxidación y volatilidad en entornos de combustión típicos donde operan las turbinas de gas. Se explica también, la necesidad del desarrollo de recubrimientos de barrera ambiental para mitigar los efectos mencionados anteriormente. Y finalmente, se realiza una revisión de la evolución hasta la fecha en el estudio de los recubrimientos de barrera ambiental, concretamente, en la tercera generación de estos basados en silicatos de tierras raras.

El Capítulo 3 se centra en la síntesis de los polvos del material estudiado. Comienza con una breve descripción de las técnicas de síntesis (reacción en estado sólido-líquido y liofilización), así como de las técnicas de caracterización empleadas para dichos polvos y los resultados obtenidos. Así como, se presentan las condiciones de procesamiento utilizadas en cada ruta de fabricación.

En el Capítulo 4 se basa en la sinterización de los polvos sintetizados en el capítulo anterior para obtener un monolito denso y compacto del material de estudio. Las técnicas utilizadas para este proceso fueron: sinterización convencional y sinterización asistida por campo eléctrico (Spark Plasma Sintering - SPS). Se procede posteriormente a una caracterización estructural y microestructural del material sinterizado, estableciéndose una relación entre esta microestructura y sus características respecto al procesamiento del material. El estudio de parámetros tales como la cristalinidad, el tamaño de partícula, la densidad y porosidad serán de gran importancia en las propiedades macroscópicas finales del material. Tras esta descripción, se presentan los resultados obtenidos y posteriormente se discuten.

En el capítulo 5 se estudia el comportamiento mecánico y térmico del material a alta temperatura. En una primera parte, correspondiente a la evaluación del comportamiento mecánico, se estudia la resistencia a compresión mediante ensayos de deformación en compresión realizados a velocidad constante en el rango de temperaturas de 1200-1400 °C, y así observar la aparición de la deformación plástica de este material para determinar las condiciones experimentales de partida para los ensayos de fluencia. Una vez realizado esto, se estudia el comportamiento ante termofluencia en compresión llevado a cabo en distintas condiciones de carga y temperatura para determinar los

parámetros de fluencia en el estado estacionario. Para complementar este estudio mecánico, se realiza una caracterización microestructural de las muestras ensayadas, para así entender los mecanismos físicos de deformación que rigen el comportamiento mecánico de estos materiales a alta temperatura. Finalmente, se presentan los resultados mecánicos obtenidos en las distintas condiciones experimentales y se discuten los mismos.

En una segunda parte, correspondiente a la evaluación del comportamiento térmico a alta temperatura, se realiza un estudio de la conductividad térmica del material en el rango de temperaturas de 1000-1400 °C y se compara su valor con el ya existente en la bibliografía para así estudiar la influencia de la ruta de procesado del material en dicha propiedad.

El Capítulo 6 presenta un estudio de la durabilidad ambiental mediante el comportamiento frente a la corrosión de este material con sales vítreas consistentes en aluminosilicatos de calcio y magnesio, denominados CMAS, presentes en entornos de combustión propios de las turbinas de gas. Se evalúa la interacción de CMAS sobre la estabilidad química, así como sobre la evolución microestructural del material y la influencia de las diferentes rutas de procesado del material en dicha interacción.

El último capítulo, Capítulo 7, resume este trabajo y expone todas las conclusiones a las que se ha llegado en los capítulos anteriores.

1.4 Referencias.

- [1] A. Bennett, *Requirements for engineering ceramics in gas turbine engines*, Materials Science and Technology, **2** (1986) 895-899.
- [2] N.S. Jacobson, *Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments*, Journal of the American Ceramic Society, **76** (1993) 3-28.
- [3] E.J. Opila, *Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure*, Journal of the American Ceramic Society, **82** (1999) 625-636.
- [4] E.J. Opila, *Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor*, Journal of the American Ceramic Society, **86** (2003) 1238-1248.
- [5] R.E. Tressler, M.D. Meiser, T. Yonushonis, *Molten Salt Corrosion of SiC and Si₃N₄ Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, **59** (1976) 278-279.

- [6] N.S. Jacobson, D.S. Fox, *Molten Salt Corrosion of SiC and Si₃N₄*, Handbook of Ceramics and Composites: Synthesis and Properties, **1** (1990) 99.
- [7] K.N. Lee, *Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics*, Surface and Coatings Technology, **133-134** (2000) 1-7.
- [8] K.N. Lee, D.S. Fox, N.P. Bansal, *Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, **25** (2005) 1705-1715.
- [9] N. Sakakibara, A. Notomi, Y. Ogura, M. Kondo, C. Fujiwara, T. Sekigawa, J. Kouchiyama, K. Miho, *Y₂SiO₅ High Temperature Oxidation Resistant Coating on C/C Composites by Plasma Spraying*, 1999.
- [10] J. Webster, M. Westwood, F. Hayes, R. Day, R. Taylor, A. Duran, M. Aparicio, K. Rebstock, W. Vogel, *Oxidation protection coatings for C/SiC based on yttrium silicate*, Journal of the European Ceramic Society, **18** (1998) 2345-2350.
- [11] S. Wagner, H.J. Seifert, F. Aldinger, *High-temperature reactions of C/C–SiC composites with precursor-derived ceramic coatings*, Materials and Manufacturing Processes, **17** (2002) 619-635.
- [12] M. Aparicio, A. Duran, *Yttrium silicate coatings for oxidation protection of carbon–silicon carbide composites*, Journal of the American Ceramic Society, **83** (2000) 1351-1355.

Capítulo 2 Antecedentes

Capítulo 2 Antecedentes

2.1 Materiales cerámicos basados en silicio para aplicaciones estructurales a alta temperatura y sus limitaciones.....	6
2.1.1 Oxidación de materiales cerámicos basados en silicio.	8
2.1.2 Volatilidad y degradación en entornos de turbinas de gas.....	8
2.2 Recubrimientos de barrera ambiental.	12
2.2.1 Requerimientos previos de un recubrimiento de barrera ambiental.	13
2.2.2 Desarrollo previo de recubrimientos de barrera ambiental.....	15
2.3 Recubrimientos de barrera ambiental basados en silicatos de tierras raras... 	22
2.4 Silicato de itrio, Y_2SiO_5.....	26
2.5 Referencias.....	28

2.1 Materiales cerámicos basados en silicio para aplicaciones estructurales a alta temperatura y sus limitaciones.

Las implicaciones económicas y medioambientales que conllevan la mejora de la eficiencia y la reducción de emisiones de gases son la principal fuerza impulsora del cada vez mayor incremento de la demanda de temperaturas más altas de operación y menor peso de las turbinas de gas para su aplicación en la generación de energía eléctrica y en la industria aeronáutica.

En la década de los años 1960, se alcanzaron avances significativos gracias al desarrollo de súper aleaciones basadas en níquel. Debido a su alto punto de fusión, tenacidad a la fractura y resistencia a la fluencia, estas súper aleaciones se han estado usando ampliamente durante décadas en los componentes estructurales de las turbinas de gas. Sin embargo, estas súper aleaciones alcanzaron su límite de operación [1]. Por ello, para incrementar más su eficiencia se comenzaron a aplicar recubrimientos protectores sobre los componentes, que aumentaban considerablemente la eficiencia de la turbina, elevando la temperatura de operación en varios cientos de grados [2]. Estos consistieron en recubrimientos de barrera térmica basados en circona estabilizada con itria (YSZ) y circonatos de tierras raras [3-5] que permitían operar a temperaturas superiores a las

temperaturas de fusión de los sustratos ($T_m^a \sim 1300$ °C) durante largos períodos de tiempo [6].

Posteriormente, para continuar con esta mejora del funcionamiento de la turbina de gas, se propusieron materiales cerámicos como candidatos principales para estos componentes estructurales. Los cerámicos basados en el silicio tales como carburo de silicio (SiC) o sus compuestos de matriz cerámica (CMCs, SiC/SiC) y nitruro de silicio (Si₃N₄) son candidatos prometedores para sustituir a las súper aleaciones basadas en níquel como materiales estructurales para aplicaciones a alta temperatura, como por ejemplo en las turbinas de gas, intercambiadores de calor, motores de combustión interna y aplicaciones aeroespaciales.

Gracias a su baja densidad, sus excelentes propiedades termomecánicas y su estabilidad a alta temperatura, estos materiales cerámicos poseen el suficiente potencial para obtener eficiencias mayores a temperaturas de operación elevadas y tiempos de vida más largos en comparación con las súper aleaciones de níquel. Y por estas razones, se pueden utilizar en componentes críticos de la turbina de gas, tales como compresores, aletas, hélices, etcétera, ya que así se puede disminuir el peso de la misma y al mismo tiempo mantener su resistencia y durabilidad.

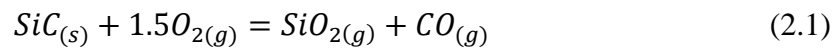
En la Tabla 2.1 se presentan estos valores de densidad y de temperatura de fusión y sublimación de la súper aleación de níquel, SiC y Si₃N₄. En ella se puede observar como los materiales cerámicos basados en silicio (SiC y Si₃N₄) presentan densidades más bajas (3,18 y 3,21 g/cm³, respectivamente), más de la mitad que las correspondientes a las súper aleaciones ($\sim 8,92$ g/cm³), y aún más importante, temperaturas de sublimación de varios cientos de grados mayor (>2300 °C y 1900 °C, respectivamente) que la temperatura de fusión de las súper aleaciones ($T_m^a < 1300$ °C) [7].

Material	Densidad (g/cm ³)	T_{fus}^a (°C)	T_{subl}^a (°C)
Súper aleación de níquel	8,92	1336	-
SiC	3,18	-	2300
Si ₃ N ₄	3,21	-	1900

Tabla 2.1 Propiedades de súper aleaciones basadas en níquel, SiC y Si₃N₄ [8, 9].

2.1.1 Oxidación de materiales cerámicos basados en silicio.

Debido a la resistencia e integridad a alta temperatura que presentan los materiales cerámicos basados en silicio (SiC , Si_3N_4 y CMCs) se han realizado intentos para incorporarlos en componentes estructurales de las turbinas de gas [10] [11]. Sin embargo, un problema clave para su aplicación como material estructural en dichos componentes es su falta de durabilidad ambiental en entornos de combustión. En entornos secos, el oxígeno presente en la atmósfera reacciona con el cerámico formando rápidamente una capa protectora estable de sílica (SiO_2) que actúa como una barrera efectiva frente a la oxidación y es estable en aire [11], de acuerdo a la siguiente reacción para el SiC :



Deal y Grove describen que la formación y crecimiento de la capa de sílice se produce en cinco etapas [12]: transporte de oxígeno molecular gas a la superficie oxidada, difusión de oxígeno a través de la película óxido, reacción en la interfase óxido-carburo, transporte de los productos de reacción a través de la película y finalmente, el transporte de gases fuera de la superficie.

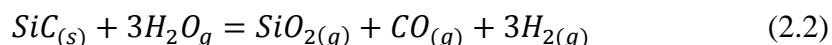
2.1.2 Volatilidad y degradación en entornos de turbinas de gas.

Las turbinas de gas actuales requieren materiales que operen a ~ 50000 horas a temperaturas superiores a 1050°C bajo altas cargas en ambientes agresivos. La temperatura de entrada de las turbinas de gas exceden de 1300°C [13, 14]. Los materiales cerámicos basados en silicio cuando están sujetos a estas condiciones normales de combustión, fallan de forma prematura debido a la degradación y consecuente recesión de su superficie. En los entornos de combustión de las turbinas de gas, existen especies reactivas procedentes de la combustión de gas natural que afectan a la velocidad de oxidación y que, junto a la alta velocidad del proceso, aceleran dicha oxidación, limitando el tiempo de operación de sus componentes. Un ejemplo de estas especies es el vapor de agua (presente en condiciones de $\sim 10\%$ de vapor de H_2O a 10 atm de presión), que reacciona con la capa superficial de SiO_2 pasivante mencionada anteriormente para formar especies volátiles de hidróxidos de silicio ($\text{Si}(\text{OH})_4$) [15]. Al eliminarse esta capa de sílice de la superficie, el sustrato se expone a diferentes ciclos de oxidación y volatilización [16]. Este proceso es continuo, produciendo una recesión en los componentes y fallos eventuales en los componentes de la turbina. Por lo que los

materiales cerámicos basados en silicio son propensos a la oxidación a alta temperatura y a la recesión en entornos de combustión que presentan oxígeno y vapor de agua.

El vapor de agua juega un importante papel en la degradación de los cerámicos basados en silicio [17, 18]. Como se ha mencionado anteriormente, la capa de sílica formada por la presencia de oxígeno es estable en entornos en los que no está presente el vapor de agua. Pero a alta temperatura y en presencia de esta especie, se produce una recesión significativa de los componentes. Deal y Grove estudiaron la influencia del vapor de agua en las velocidades de oxidación. Por ejemplo, el silicio puro se oxida aproximadamente un orden de magnitud más rápido en ambientes donde hay oxígeno húmedo que oxígeno seco. Además realizaron estudios donde las velocidades de oxidación de silicio eran idénticas para ambientes de H_2O/Ar y H_2O/O_2 , lo que indicaba que el vapor de agua es el oxidante principal y la etapa limitante era la difusión de este a través de la capa de SiO_2 [12]. Otro ejemplo similar ocurrió con las velocidades de oxidación de SiC en atmósferas de H_2O/N_2 y H_2O/O_2 , que fueron idénticas también, lo que confirmó que H_2O es la especie oxidante principal del SiC [19].

La reacción de SiC que se produce en presencia de vapor de agua se muestra a continuación:



La velocidad de oxidación de SiC policristalino aumenta alrededor de un orden de magnitud con la presencia de vapor de agua. Estas velocidades tan elevadas son debidas a la alta solubilidad del agua en la capa de sílica con respecto al oxígeno. Mientras que la difusión de oxígeno en sílica es casi un orden de magnitud mayor que la del vapor de agua, la solubilidad de H_2O en sílica es casi tres órdenes de magnitud que la del oxígeno [12]. Por lo que el vapor de agua es el oxidante principal en silicio y SiC .

La morfología de la capa de sílica en SiC en atmósferas con presencia de vapor de agua se presenta como una capa altamente porosa susceptible de agrietarse y delaminarse [20], en lugar de una capa densa protectora como ocurría en el caso de atmósferas secas. Además, la capa de sílice producida en condiciones de atmósfera de vapor de agua era generalmente cristalina, a diferencia de lo que ocurría en condiciones de atmósfera seca donde la capa era amorfa. Esta diferencia entre la morfología de ambas capas de sílica puede apreciarse en la Figura 2.1.

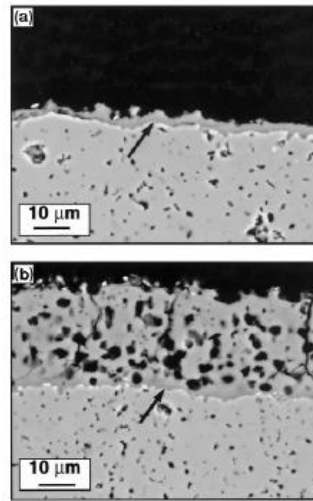


Fig. 2.1 Capa de sílica correspondiente a α -SiC sinterizado tras una exposición a 1200 °C durante 100 horas a una presión de 10 atm (a) en aire y (b) aire + H₂O [20].

La porosidad de la capa de sílica se debe a la rápida velocidad de oxidación y la producción de grandes cantidades de CO y otras especies gaseosas. El crecimiento de la capa de sílica sobre SiC en presencia de vapor de agua se produce de forma progresiva dentro de la capa porosa conforme lo hace el tiempo de exposición. Este crecimiento se puede observar en la Figura 2.2.

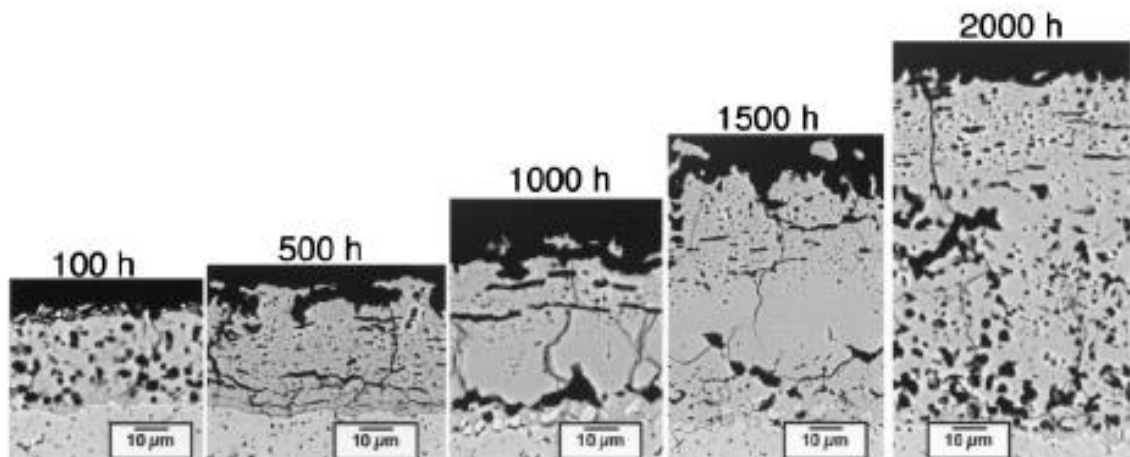
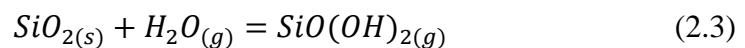
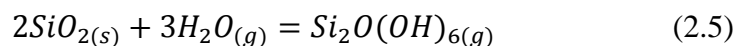
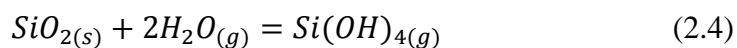


Fig. 2.2 Evolución a distintos tiempos de la capa de SiO₂ formado en α -SiC sinterizado tras una exposición de 1200 °C a una presión de 10 atm de aire + 15% de H₂O [21].

La velocidad de oxidación de SiC es mucho más compleja en estos entornos debido a la formación adicional de hidróxidos volátiles procedentes de la capa de sílica [22]. Las reacciones en las que se producen estas especies gaseosas podrían ser las siguientes:





En las condiciones de las turbinas de gas, la oxidación y la volatilización ocurren simultáneamente, donde las etapas limitantes de este proceso son la difusión hacia el interior de H_2O y la difusión hacia el exterior de las especies OH^- [15, 18].

A temperaturas de aproximadamente $\sim 1300^\circ\text{C}$ y presión atmosférica, la recesión se produce por la volatilización del $\text{Si}(\text{OH})_4$. La formación de estos hidróxidos volátiles es perjudicial para el tiempo de vida de estos componentes de la turbina de gas. La presencia de vapor de agua presenta un ciclo de formación y volatilización de hidróxidos de forma acelerada de los materiales cerámicos basados en silicio. El primer efecto del vapor de agua es aumentar la velocidad de oxidación intrínseca de los materiales cerámicos basados en silicio en condiciones de oxígeno seco o aire y el segundo efecto es la volatilidad de la sílica, que influye en la velocidad de recesión del material. Por lo que estas reacciones producen una erosión continua del cerámico y una considerable reducción del tiempo de operación de este material.

Un ejemplo de este mecanismo de oxidación y recesión se puede observar en la Fig. 2.3. En ella se muestra la sección transversal del revestimiento de una cámara de combustión fabricada por un material compuesto de matriz cerámica SiC/SiC antes y después de un ensayo de combustión. Se puede observar cómo se produce una recesión significativa ($\sim 20\%$) en estos CMCs después de ~ 1000 horas de operación en una turbina de gas a 1260°C . Casi $500\ \mu\text{m}$ se volatilizaron del material estructural mientras que otras $500\ \mu\text{m}$ sufrieron daños estructurales considerables [23]. Por lo que, además de la recesión de la superficie, se produce un daño microestructural importante, así como la formación de un vidrio sobre el 25% del material compuesto restante.

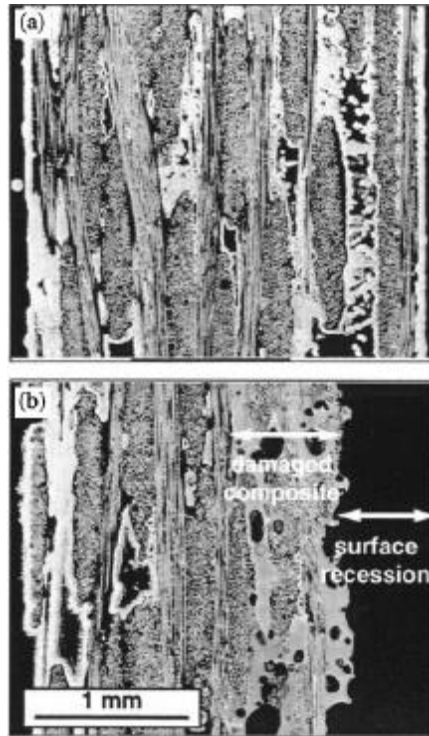


Fig. 2.3 Evolución microestructural del daño en la superficie de la superficie exterior del revestimiento de una cámara de combustión tras su exposición en un entorno de combustión de turbina de gas a 1550 °C durante 1000 horas [23].

Por tanto, para que estos materiales sean viables en estas aplicaciones de turbinas de gas, deben protegerse de los continuos ciclos de oxidación/recesión provocados por la presencia del vapor de agua. Una solución prometedora para este problema es la aplicación de recubrimientos de barrera ambiental. Por consiguiente, para desarrollar la nueva generación de componentes estructurales para las turbinas de gas, deben desarrollarse recubrimientos de barrera ambiental que protejan a los cerámicos basados en silicio del oxígeno y del vapor de agua, así como de otros tipos de corrosión tales como depósitos fundentes o sales vítreas [24].

2.2 Recubrimientos de barrera ambiental.

Los recubrimientos barrera se han usado durante mucho tiempo para proteger a diferentes materiales en entornos agresivos. En este caso, como ya es sabido, los materiales cerámicos basados en silicio forman una capa superficial de SiO_2 pasivante que reacciona con el vapor de agua presente en ambientes de combustión para formar hidróxidos volátiles, lo que produce una recesión en el material [18]. Por ello, deben desarrollarse recubrimientos de barrera ambiental para proteger a estos sustratos cerámicos de la corrosión y la erosión en estos entornos agresivos de combustión para su uso en las

turbinas de gas, permitiéndoles trabajar en presencia de especies reactivas a altas temperaturas [24].

El principal propósito de los recubrimientos de barrera ambiental, a partir de ahora se les denominará EBC (*Environmental Barrier Coating*, por sus siglas en inglés), es evitar la reacción con vapor de agua y oxígeno en los componentes del motor de la turbina de gas. Se han investigado diferentes sistemas de EBC de capa única y multicapa donde cada uno de ellos ha exhibido inconvenientes relacionados con la protección ambiental y compatibilidad con los sustratos cerámicos basados en silicio. De estas investigaciones [25, 26], se llegó a la conclusión que el sistema de recubrimiento de barrera ambiental más óptimo para la resistencia frente al vapor de agua consiste en uno formado por una estructura multicapa tal y como se describe a continuación:

- Una capa superficial activa correspondiente al recubrimiento de barrera ambiental resistente al vapor de agua y a ambientes acuosos a alta temperatura.
- Una capa intermedia que actúa como barrera de difusión que suele ser de mullita y está adyacente a una capa de unión, que previene la reacción rápida que se produce entre la capa superficial y la de sílice formada por la oxidación de la capa de unión.
- Una capa de unión de silicio adyacente al sustrato cerámico basado en silicio. Esta capa de unión optimiza la adhesión al sustrato y ejerce además una función como capa de sacrificio de la oxidación, ya que actúa como un absorbente de oxígeno del sustrato cerámico no óxido basado en silicio.

Estos sistemas multicapas de EBC resistentes al vapor de agua se desarrollaron originalmente para aplicaciones tales como en componentes críticos de turbinas de gas donde la temperatura superficial del sustrato cerámico basado en silicio del EBC no superara los 1204 °C. Se espera que los futuros componentes de las turbinas de gas aumenten la temperatura superficial del sustrato cerámico por encima de este valor mencionado anteriormente.

2.2.1 Requerimientos previos de un recubrimiento de barrera ambiental.

El objetivo actual de los recubrimientos de barrera ambiental son sistemas que puedan trabajar en entornos donde la temperatura del gas es de 1760 °C y que el recubrimiento superior que actúa como barrera ambiental soporte temperaturas de 1482 °C durante miles

de horas mientras se mantiene un gradiente de temperatura de aproximadamente 167 °C a través del recubrimiento multicapa [27], es decir, la temperatura en el sustrato sería de 1315 °C [28]. Existen varias consideraciones a tener en cuenta en la selección de materiales para que sean recubrimientos. Concretamente, para que estos recubrimientos de barrera ambiental sean efectivos, los materiales como EBC deben cumplir una serie de requisitos que se indicarán a continuación [26, 29, 30]. Estos sistemas de recubrimiento de barrera ambiental deben estar sujetos al sustrato cerámico basado en silicio bajo tensiones mínimas, así como a una cierta estabilidad química y ambiental en los entornos de turbinas de gas. Por ello, para lograr estos objetivos, hay que tener en cuenta diversos factores:

- El recubrimiento tiene que ser estable a alta temperatura y en entornos de vapor de agua a alta presión. Así como poseer baja conductividad térmica, una excelente estabilidad química en estos entornos y una baja reactividad química con los depósitos vítreos que se producen de forma natural en las turbinas de gas.
- El recubrimiento debe tener una permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua baja. Ya que el espesor del recubrimiento será de unas pocas decenas de micras, este recubrimiento superficial tiene que tener una permeabilidad de oxígeno baja para evitar la formación de la capa sílica en la interfase sustrato/recubrimiento que lo perjudica gravemente, y por tanto presentar una baja volatilidad.
- El coeficiente de expansión térmica (más comúnmente conocido por sus siglas en inglés, TEC) de los distintos componentes de este sistema multicapa debe ser parecido, y la diferencia entre ellos debe ser mínima para así obtener una buena compatibilidad mecánica. Hay que evitar leves desajustes entre los TECs, ya que se provocan tensiones internas entre las distintas capas que pueden agravarse debido al ciclado térmico durante la operación de la turbina, produciendo fenómenos de agrietamiento y delaminación entre ellas y, por consiguiente, el fallo de estos recubrimientos expone al sustrato y condiciona considerablemente el tiempo de vida de los componentes y limita el uso de los materiales cerámicos basado en el silicio para los entornos de turbina.
- La fase cristalina del material debe ser estable en el rango de temperaturas de operación. Los cambios de temperatura provocan transformaciones de fase alomórficas que conllevan cambios de fase cristalina. Por lo que hay que considerar la estabilidad cristalina de las distintas capas del recubrimiento, ya que

los cambios en la estructura cristalina vienen a menudo acompañados de expansiones o contracciones volumétricas que conducen a grandes tensiones que pueden acabar en fractura o desprendimiento de partes del material. Por tanto, según esto y lo mencionado anteriormente, el material ideal como recubrimiento de barrera ambiental no debería sufrir ningún cambio de fase cristalina a temperaturas superior de 1500 °C. Además, las propiedades del material pueden cambiar con esta transformación de la estructura cristalina, lo que conlleva a un deterioro del tiempo de vida del recubrimiento. Finalmente, las capas deben ser estables unas con respecto las otras para evitar la formación de nuevas fases secundarias perjudiciales.

- Para obtener una buena adherencia con el sustrato cerámico, el sistema de recubrimiento debe tener una buena compatibilidad química entre las diferentes capas para así no introducir interacciones químicas entre ellas. La reactividad química entre ellas debe ser nula y así evitar la formación de fases vítreas o cristalinas en la interfase. Como se ha explicado en el requisito anterior, las fases cristalinas conllevan cambios en el volumen, en las propiedades termodinámicas y en la expansión térmica que pueden provocar desprendimientos del material y delaminación. En el caso de fases vítreas pueden provocar el debilitamiento de la interfase, desunión y descascarillamiento.
- Por último, además de estos requisitos del material, la microestructura del recubrimiento es crítica para que la barrera sea efectiva. Las grietas y la porosidad interconectada pueden introducir vías de entrada para especies corrosivas que pueden alcanzar el sustrato. Por lo que deben minimizarse cuando sea posible.

El fallo en alguno de estos requerimientos expone al sustrato e influencia considerablemente al tiempo de vida de los componentes y limita el uso de los materiales cerámicos basados en silicio en entornos de combustión. Los avances en estos requerimientos permitirán incorporar estos materiales en la nueva generación de turbinas de gas para una mejora mayor de su eficiencia.

2.2.2 Desarrollo previo de recubrimientos de barrera ambiental.

Para incorporar los materiales basados en el silicio en las turbinas de gas, estos deben protegerse en estos entornos reactivos. Por ello, han de desarrollarse los recubrimientos de barrera ambiental para dicha protección del sustrato. Estos recubrimientos permiten a

los materiales cerámicos basado en silicio operar en presencia de especies reactivas a elevadas temperaturas.

Los recubrimientos barrera se han utilizado durante décadas para proteger los componentes de los motores de las turbinas. Concretamente, los EBCs son recubrimientos cerámicos usados para proteger los cerámicos basados en silicio de especies corrosivas y perjudiciales como el vapor de agua en los entornos de motores de combustión.

Los recubrimientos óxidos son grandes candidatos para proporcionar esa protección ambiental a esos componentes de motores que operan altas temperaturas ya que en general son más resistentes en ambientes corrosivos que los cerámicos basados en silicio [31]. El primer material candidato para este propósito fue la alúmina (Al_2O_3), ya que presentaba una excelente resistencia a la corrosión de sales fundentes. Sin embargo, estos recubrimientos eran bastante susceptibles al choque térmico debido a que el TEC de alúmina es considerablemente mayor que el de Si [32]. Como ya se ha discutido en el apartado anterior, la diferencia entre los TEC provoca tensiones internas con el sustrato que resultan en la formación de grietas a través del recubrimiento [33]. Estas grietas crean vías de acceso directo entre el entorno y el sustrato, por la que la alúmina no era material apropiado para proteger SiC [32].

Se han sugerido varios sistemas EBC para proteger los sustratos cerámicos basados en silicio de la oxidación a alta temperatura y la degradación en entornos de combustión con presencia de especies reactivas (por ejemplo, vapor de agua). Los primeros estudios para la primera generación de estos sistemas EBC resistentes al vapor de agua se basaron en mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) como la fase principal de este sistema [33-35]. Los primeros sistemas monocapa de mullita exhibieron una adherencia superior debido a que presentan un TEC similar que se ajusta al del sustrato de SiC. También mostraron la mejor durabilidad bajo ciclado térmico y en las pruebas de corrosión a alta temperatura, ya que la mullita reacciona con las sales fundentes para formar compuestos con una temperatura de fusión más alta que la del propio recubrimiento de aluminosilicato [36]. La formación de estos silicatos con una temperatura de fusión más alta hizo a la mullita un recubrimiento barrera efectivo al ataque de sales fundentes durante más de 2000 horas a 1204 °C [37]. Aunque estos recubrimientos de mullita mejoraron la unión y la protección del sustrato cerámico de SiC, sí se observaron fracturas durante el ciclado térmico, que permitían a las especies corrosivas penetrar y atacar el sustrato de SiC [38]. Esto era

debido a que mullita amorfa presente parcialmente debido a su proceso de deposición, cristalizaba a aproximadamente 1000 °C produciéndose una contracción volumétrica y, consecuentemente un agrietamiento extenso y una posterior delaminación. Por lo que debido a su falta de estabilidad de fase, solo es útil como una barrera de difusión intermedia [29]. Además, otro inconveniente importante de este recubrimiento de mullita es su actividad de sílica relativamente alta ($\sim 0,4$) y la recesión resultante de su superficie en entornos de combustión a alta velocidad. La volatilización selectiva de sílice procedente de mullita en presencia del vapor de agua produce en una especie gaseosa de hidróxido de silicio que conllevó a la formación de una capa porosa de alúmina en la superficie susceptible del choque térmico y que rápidamente se va desprendiendo [29]. Tras 50h a 1230 °C en una mezcla 50/50 H₂O/O₂, la capa porosa de alúmina presentaba un espesor de $\sim 8 \mu\text{m}$, lo cual es inaceptable para la mayoría de aplicaciones [39].

Debido a las limitaciones del recubrimiento de mullita en entornos en los que está presente el vapor de agua en los que se producía una recesión rápida del sustrato cerámico, era necesario otro sistema de recubrimiento para proteger los materiales cerámicos basados en el silicio del vapor de agua. Por lo que, una forma para resolver este problema de la recesión de mullita es mediante la inclusión de una capa superior resistente al vapor de agua. El material cerámico de circonita estabilizada con itria había demostrado una gran capacidad como recubrimiento de barrera térmica en entornos de combustión para componentes metálicos de los motores de las turbinas de gas [40] y se propuso como un candidato prometedor para ser recubrimiento superior en un sistema EBC [24]. Por ello, una segunda capa de circonita estabilizada con itria (YSZ; ZrO₂-8 % p/p Y₂O₃) se depositó sobre el recubrimiento de mullita convirtiéndose en la primera generación de EBC resistentes al vapor de agua [29]. Una de sus propiedades más interesantes y más adecuadas para este objetivo es su conductividad térmica extremadamente baja ($2,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), aunque podía haber posibles inconvenientes debido a la diferencia entre los TEC del recubrimiento superior de YSZ ($7,5\cdot 10^{-6}$, $11\cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), la capa intermedia de mullita ($5\text{-}6\cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) y el sustrato de SiC ($4,7\cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Sin embargo, este recubrimiento de dos capas (YSZ/mullita/SiC) mostró una resistencia a la corrosión y a la durabilidad mejoradas ya que eliminaba la volatilización de sílica en entornos de combustión simulados en comparación con el sistema monocapa de mullita [29]. La capa de YSZ aportó la protección necesaria contra el vapor de agua y la capa de mullita actuaba como capa de unión con SiC [41]. Además, estos recubrimientos mostraron una resistencia

excelente a formación de grietas y una gran adherencia bajo ciclado térmico en ciclos a temperaturas superiores a 1300 °C en aire [42]. Sin embargo, tras una larga exposición (>100 horas), el sistema mullita/YSZ presentaba una oxidación al vapor de agua incrementada. Una gruesa capa de sílice se formó en la interfase entre mullita y SiC similar a la que se formaba con SiC sin recubrir [41]. Esto es debido a la considerable diferencia (>50%) que existe entre los CTE de la capa superior de YSZ y la de mullita, produciéndose grietas a lo largo de este espesor con un tamaño de 5-10 μm tras el ciclado térmico, como puede verse en la Fig 2.4 [26]. Estas vías permitían la entrada del vapor de agua al sustrato, y se formaba sílice porosa a lo largo de la interfase mullita/SiC. Este óxido altamente poroso (debido a la generación de especies gaseosas de hidróxido de silicio) debilitó la unión entre el recubrimiento y el sustrato, que hizo al sistema susceptible del descascarillamiento y la degradación de SiC tras 200 horas [26].

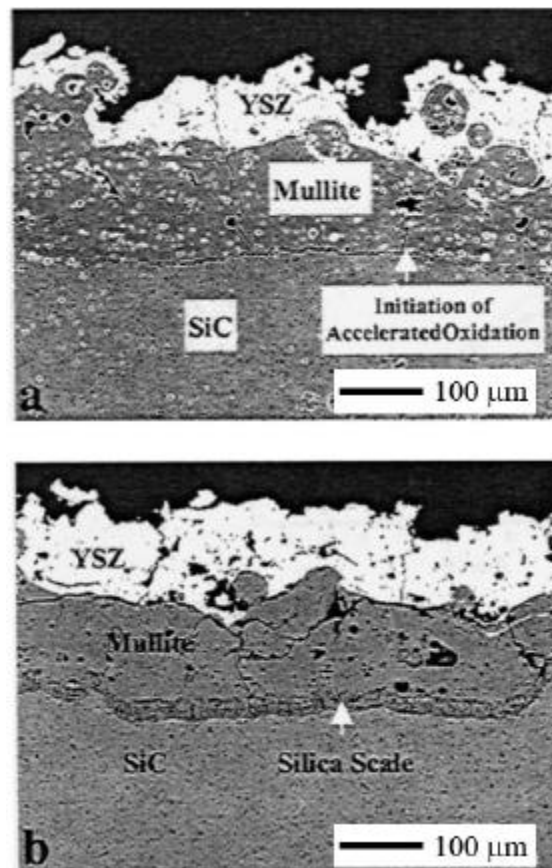


Fig. 2.4 Recubrimiento de YSZ/mullita/SiC tras un ciclado térmico en una atmósfera del 90% H₂O/O₂ en ciclos de dos horas a 1300 °C durante (a) 100 horas y (b) 200 horas [29].

La resistencia a la formación de grietas en el recubrimiento de mullita se puede mejorar o bien modificando las propiedades físicas del recubrimiento o sellando las grietas con

un recubrimiento superior resistente a las grietas. Para mejorar la resistencia al agrietamiento y a la resistencia a la oxidación en entornos donde está presente el vapor de agua en los recubrimientos de barrera ambiental, se propuso un sistema basado en multicapas de composiciones dopadas de aluminosilicatos. Estos materiales son químicamente estables, presentan una baja actividad de sílice y poseen coeficientes de expansión térmica similares al de SiC, por lo que se esperaban ser más resistentes a la formación de grietas [26]. Un ejemplo de este tipo de sistema EBC resistente al vapor de agua consiste en aluminosilicatos de estroncio y bario, conocidos por sus siglas en inglés BSAS. Estos aluminosilicatos multicapa dopados de bario y estroncio (BSAS: $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $0 \leq x \leq 1$) fueron un referente como sistema de protección de cerámicos de SiC en los motores de las turbinas de gas y por ello, son considerados la segunda generación de recubrimientos de barrera ambiental. Estos materiales presentaban una baja actividad de sílica, un bajo TEC ($\sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y una resistencia excelente al agrietamiento [43]. Además, otra innovación que se introdujo para incrementar la durabilidad de este sistema fue la mejora en la adherencia de la interfase de mullita/SiC mediante la incorporación de una capa de unión de silicio [26, 44]. En estos recubrimientos mencionados anteriormente, la unión entre la capa de mullita y el sustrato era principalmente el resultado de un bloqueo mecánico. Estudios de difusión demostraron que mullita no forma un enlace químico fuerte con SiC [41]. Una débil unión en la interfase permite a la oxidación avanzar libremente a lo largo del límite entre mullita y SiC. Se reforzó la adhesión de este recubrimiento con otro recubrimiento de Si depositado por la técnica de plasma-spray entre mullita y el sustrato de SiC [26]. La incorporación de esta capa de unión de Si en el sistema de recubrimiento multicapa minimizó el crecimiento de la capa de sílice porosa en el sustrato. Se observó una insignificante oxidación de SiC tras un ciclado térmico de 500 horas a 1300 °C a 1 atm de un flujo de 90% $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$.

Por tanto, se propuso un recubrimiento de tres capas consistente en una capa de unión formada por Si, otra intermedia de mullita como barrera de difusión y finalmente la principal del recubrimiento de barrera ambiental de BSAS. Es decir, la segunda generación de EBC consistía en un sistema multicapa formados por 3 capas: una capa de unión de silicio, otra capa intermedia de mullita o mullita/BSAS y el recubrimiento superior de BSAS. Estos recubrimientos mantenían una adherencia excelente y no mostraron indicios de oxidación hasta 500 h de operación a 1300 °C en entornos de 90%

H₂O/O₂ a 1 atm. El uso de BSAS como capa superior, sustituyendo al recubrimiento de YSZ, disminuyó el inicio de la formación de sílice porosa en la interfase mullita/SiC en dos órdenes de magnitud inferior al que se producía en los sistemas YSZ/mullita/SiC. Además de cambiar la capa superior de YSZ por BSAS, también se dopó la capa intermedia de mullita con BSAS para reforzar la resistencia a las grietas. Los sistemas de recubrimiento BSAS/mullita+BSAS/Si mejoraron considerablemente la resistencia a la formación de grietas, ya que reducía las tensiones residuales debido a su bajo TEC [45]; y también mejoraron la resistencia a la corrosión en entornos que contienen vapor de agua con respecto los otros sistemas de protección anteriores [26].

Sin embargo, uno de los principales problemas de BSAS es su falta de estabilidad de fase cristalina [28]. Cuando opera en ciclos térmicos a temperaturas superiores de 1200 °C, se produce un cambio de fase en BSAS de una fase hexacelsiana (hexagonal) de no equilibrio hasta una fase estable celsiana (monoclínica), provocando importantes cambios en las tensiones del recubrimiento debido a las diferencias en sus TEC [46, 47]. Estas tensiones provocan grietas y cavidades por las que se produce la oxidación de silicio y la formación de burbujas en la interfase. La figura Fig. 2.5 muestran estos defectos en la microestructura del recubrimiento.

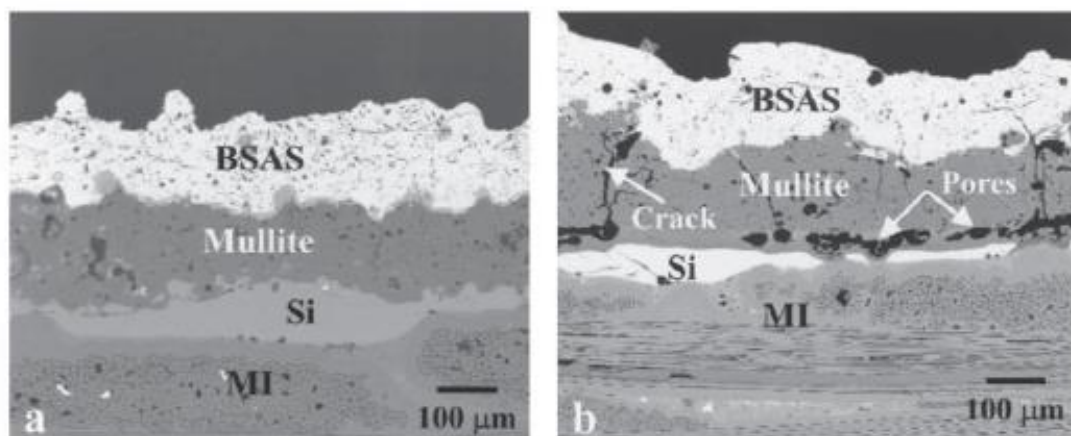


Fig. 2.5 Recubrimiento de Si/mullita/BSAS sobre SiC/SiC composite tras 1000 horas en un entorno de 90% H₂O/O₂ a 1300 °C en ciclos de 1 hora [27].

Otro problema que presenta es su reactividad con respecto a mullita a temperaturas altas produciendo una fase vítrea [48] como se puede observar en la Fig. 2.6. Dicha fase vítrea limita su actividad como recubrimiento de barrera ambiental a temperaturas inferiores a 1300 °C [27]. También presenta otros problemas que afectan a su durabilidad limitando su tiempo y temperatura de operación. Uno de ellos es la volatilización del recubrimiento

superior de BSAS en entornos de combustión a alta velocidad. Estos recubrimientos se aplicaron en cámaras de combustión de SiC/SiC CMC en las cuales sufrieron una recesión importante del recubrimiento de BSAS en algunas áreas tras 14000 horas a una temperatura máxima de 1250 °C en dichos motores de turbinas de gas [49, 50]. El otro problema que presenta y que afecta a su durabilidad es la incompatibilidad química entre BSAS y la sílica formada de la oxidación de la capa de unión de silicio. BSAS reacciona químicamente con sílica generando un vidrio de bajo punto de fusión (~1300 °C) que causa la degradación del EBC y su fallo prematuro por delaminación a temperaturas superiores a 1300 °C [27].

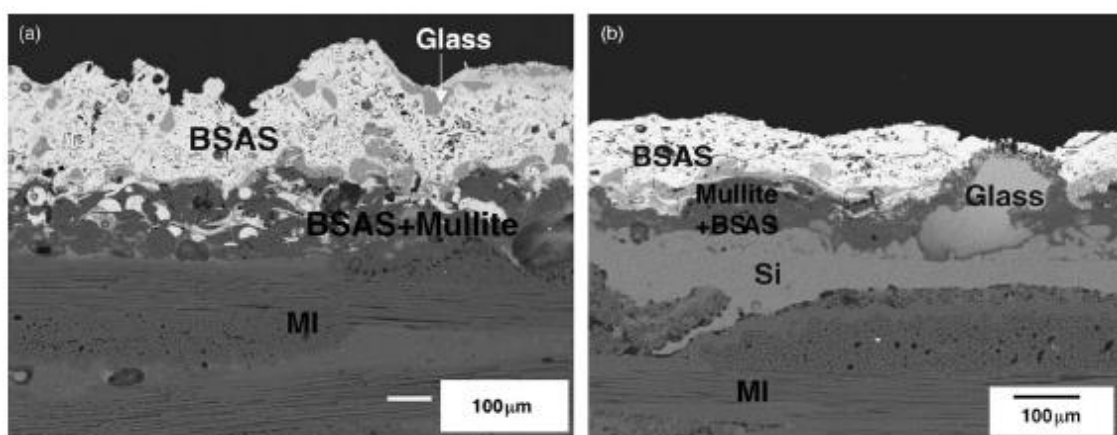


Fig. 2.6 Sección transversal del recubrimiento Si/mullita+BSAS/BSAS sobre SiC/SiC composite después de una exposición en un entorno de 90% H₂O/O₂ en ciclos de una hora a (a) 1316 °C durante 1000 horas y (b) 1400 °C durante 300 horas [51].

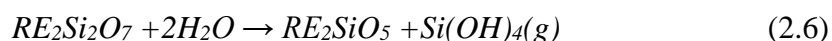
Por tanto, los principales recubrimientos superiores más considerados hasta ahora han sido YSZ y BSAS [27, 29, 45, 46, 51-53], los cuales han demostrado soportar largos tiempos de operación a temperaturas por debajo de ~1300 °C. Pero su límite de operación se alcanza a temperaturas más bajas debido la volatilidad de sílice, las transformaciones de fase y la formación de fases vítreas [27, 28, 45, 52].

Por tanto, para cumplir con el objetivo principal de soportar temperaturas en la superficie de 1482 °C y temperaturas en el sustrato de 1316 °C [54] durante miles de horas, son necesarios nuevos recubrimientos superiores con alta estabilidad térmica, baja volatilidad de sílica y resistencia frente a la corrosión de depósitos o sales vítreas. Los silicatos de tierras raras son candidatos prometedores para esta nueva generación de recubrimientos de barrera ambiental, ya que presentan baja volatilidad de sílice en entornos de turbinas de gas y excelentes propiedades termomecánicas [45].

2.3 Recubrimientos de barrera ambiental basados en silicatos de tierras raras.

Los recubrimientos de tierras raras son candidatos prometedores para la tercera generación de recubrimientos de barrera ambiental debido a su bajo TEC y su estabilidad de fase. En concreto, la volatilidad de los ortosilicatos de tierras raras (en sus siglas en inglés, RE_2SiO_5) en entornos de combustión con altas presiones de vapor de agua es inferior que la correspondiente a los actuales de recubrimiento basado en aluminosilicatos de bario y estroncio (BSAS), así como una compatibilidad química superior a estos. Por ello, estos dos factores de baja volatilidad y compatibilidad química les permiten trabajar a temperaturas de operación superiores.

Los disilicatos de tierras raras ($RE_2Si_2O_7$, RE: rare earth, tierra rara) de Y, Tm, Er y Ho presentan varios polimorfos [55, 56], mientras que Lu no presenta ninguno [57]. Además, estos disilicatos pueden formar especies de hidróxido de silicio volátiles según la reacción:



Dejando una capa superficial de ortosilicatos RE_2SiO_5 porosa [58, 59].

En cambio, los ortosilicatos de tierras raras (RE_2SiO_5) de Sc, Lu, Yb, Tm, Er y Dy no tienen polimorfos, mientras que los otros elementos sí presentan dos polimorfos con densidades entre ellos bastante diferentes [51]. Un factor a considerar es que los materiales que tienen polimorfos con distintas densidades no son deseables debido a los cambios volumétricos que vienen acompañados por sus transformaciones de fase.

Un estudio realizado sobre la volatilidad en entornos de vapor de agua a alta presión, así como su comportamiento como EBC en materiales cerámicos de Si_3N_4 y compuestos SiC/SiC en entornos de combustión de silicatos de tierras raras (ortosilicatos y disilicatos), identificó cuáles eran más prometedores para su aplicación en turbinas de gas [29]. Se realizó en siete silicatos de tierras raras con un bajo TEC, entre $3,5$ y $7 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ adecuado al rango de valores de las capas inferiores de mullita y silicio, $5,5$ y $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente [60].

La Tabla 2.2 presenta los TEC de los principales silicatos de tierras raras estudiados.

Material	TEC medio ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Conductividad térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
SiC, SiC/SiC	4,5-5,5	200
Si ₃ N ₄	3-4	200
Si	7-8	150
Mullita	5-6	2,2-2,8
Y ₂ SiO ₅	5-6	1,6-1,9
Er ₂ SiO ₅	5-7/7-8	1,4-1,5
Yb ₂ SiO ₅	3,5-4,5/7-8	1,3-1,4
Sc ₂ SiO ₅	5-6	2,3-3,5
BSAS (monoclínico/hexagonal)	4-5/7-8	2,5-3,0
YSZ	10	2,2-2,9

Tabla 2.2 TEC y conductividad térmica (entre 200-1400 °C) de los materiales cerámicos basados en silicio y los actuales materiales EBC [25].

En una primera parte de este estudio, la volatilización de estos candidatos a EBC se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un flujo 50% H₂O-50% O₂ a una velocidad de 4,4 cm/s a presión total de una atmósfera a 1500 °C. La Figura 2.7 muestra la volatilidad de Y₂SiO₅, Sc₂SiO₅, Lu₂SiO₅, Yb₂SiO₅, Er₂SiO₅, Yb₂Si₂O₇ y Sc₂Si₂O₇ con respecto la volatilidad del recubrimiento BSAS como referencia [51]. Tras la exposición, como se observa en dicha figura, los silicatos de tierras raras presentan en general una volatilidad inferior a la correspondiente a BSAS, la recesión que presenta este último no se puede permitir por ser demasiado alta para una durabilidad a largo plazo en la nueva generación de turbinas de gas.

Existen casos particulares correspondientes a Y₂SiO₅ y Lu₂SiO₅ que presentaron un ligero aumento debido a la acumulación de un compuesto que contenía alúmina. Este compuesto se produce debido al hidróxido de aluminio procedente de la reacción de alúmina y vapor de agua del sistema de análisis termogravimétrico, que posteriormente reacciona con el silicato de tierra rara. Por lo que esta contaminación impedía obtener conclusiones sobre la viabilidad de estos compuestos. Una última excepción sucede en el caso de Sc₂SiO₅, que presentaba recesión ya que Sc₂SiO₅ es inestable y se descompone rápidamente en Sc₂O₃ y Sc₂Si₂O₇. Este último, como se ha mencionado anteriormente, presenta un comportamiento similar al resto de silicatos de tierras raras, pero una volatilidad superior

a la correspondiente de BSAS. Por tanto, los ortosilicatos de tierras raras presentan menos volatilidad que BSAS ya que tienen una actividad de sílice inferior.

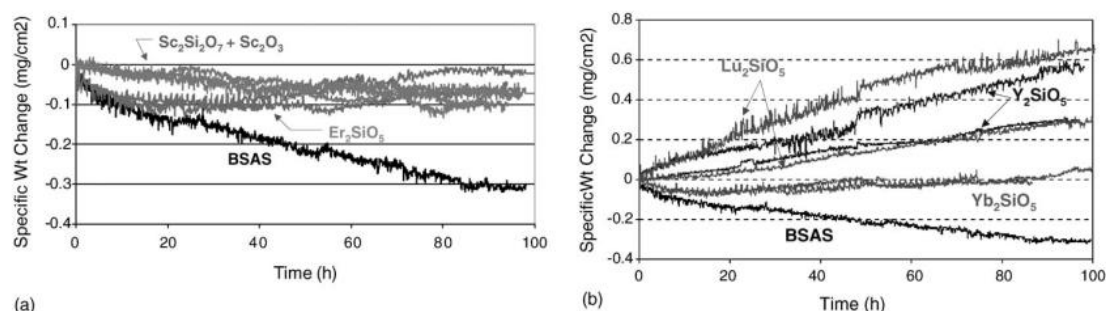


Fig. 2.7 Volatilidad de algunos silicatos de tierras raras en un flujo 50% H_2O - O_2 a 4,4 cm/s a 1500 °C y 1 atm de presión [50].

Por consiguiente, la estabilidad en vapor de agua de los ortosilicatos es mucho mayor que en el de los disilicatos, ya que la actividad de sílice de estos últimos es mayor y por tanto se convertirán en ortosilicatos. Esta conversión es un inconveniente para los disilicatos ya que como se ha comentado anteriormente, formarán una capa porosa de su correspondiente ortosilicato que no detiene la pérdida del silicato y que además presenta unas propiedades mecánicas y térmicas diferentes provocando un desajuste entre ambas capas y posteriores fallos. Por tanto, esta transformación continuará progresivamente, degradando perjudicialmente la integridad estructural del recubrimiento y haciendo que el disilicato no sea de interés como material de recubrimiento.

La segunda parte de este estudio correspondiente al comportamiento como EBC (sistema multicapa: RE_2SiO_5 /mullita+BSAS/silicio) de materiales cerámicos basados en silicio expuestos en entornos de combustión (90% H_2O a $T^a > 1300$ °C, a diferentes tiempos en ciclos de una hora) mostró resultados diversos para los distintos silicatos de tierras raras. La Fig. 2.8 muestra unas micrografías SEM de las secciones transversales de los principales ortosilicatos de tierras raras tras este estudio.

La mayoría de los recubrimientos presentaron una buena adherencia y compatibilidad química, sin embargo, también presentaron la aparición de un número significativo de grietas en la capa superficial tras tiempos cortos de calentamiento a temperaturas moderadas. Esto es el caso de Lu_2SiO_5 , $Sc_2Si_2O_7 + Sc_2O_3$ y Yb_2SiO_5 ; concretamente en este último, la capa de unión de silicio se oxidó rápidamente tras 100 h, formándose una capa porosa amplia de sílice (20-50 μm). Esto es debido a la falta de enlace químico entre Yb_2SiO_5 y Si, además de la fácil accesibilidad que tiene el vapor de agua a través de las

grietas del recubrimiento superior de Yb_2SiO_5 . También las diferencias entre los TEC de las diferentes capas agravaron dicho agrietamiento. Los otros recubrimientos exhibieron la formación de un vidrio como consecuencia de las múltiples reacciones entre mullita y estos ortosilicatos. En el caso del Er_2SiO_5 , el recubrimiento mantuvo una adherencia excelente, pero se formó en la superficie un vidrio de baja viscosidad de silicato de Er y Al responsable de poros en la intercara tras 1000 h de exposición.

Para Y_2SiO_5 , se producen burbujas correspondientes a un vidrio formado por silicatos de Y y Al debido a la adición de BSAS en la capa de mullita. Por lo que esto perjudica seriamente la capacidad de Y_2SiO_5 como recubrimiento de barrera ambiental porque produce la reacción de formación de aluminosilicato.

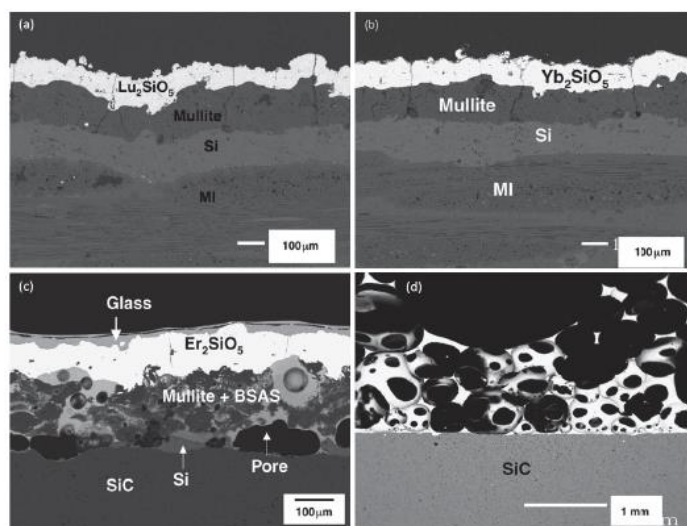


Fig. 2.8 Sección transversal de los principales ortosilicatos de tierras raras candidatos a recubrimientos de barrera ambiental (a) Er_2SiO_5 , (b) Yb_2SiO_5 , (c) Lu_2SiO_5 y (d) Y_2SiO_5 tras 100 h a 1400 °C en entornos con un 90% de H_2O [51].

Por tanto, los ortosilicatos de tierras raras presentan una volatilidad inferior que BSAS y que sus correspondientes disilicatos debido a que poseen una actividad de sílica baja. Además, poseen una estabilidad química más alta que BSAS. Un gran inconveniente de estos materiales con respecto a los recubrimientos de BSAS es su baja resistencia al agrietamiento en el sistema multicapa. Esto conlleva una durabilidad baja a largo plazo bajo ciclado térmico. Aunque este agrietamiento puede reducirse con un recubrimiento superior de silicato de tierra rara que posea un TEC más bajo.

Particularmente, un prometedor recubrimiento de barrera ambiental de este tipo de materiales cerámicos es ortosilicato de itrio, Y_2SiO_5 .

Este material presenta un TEC similar al de los cerámicos basados en silicio así como al del resto de componentes del sistema multicapa del recubrimiento de barrera ambiental. También al ser un ortosilicato de tierra rara exhibe una volatilidad y una adherencia buena, una buena compatibilidad y estabilidad química en ausencia de BSAS debido a la formación de vidrio de silicato de Y y Al procedente de BSAS. Finalmente, posee dos polimorfos, uno de baja temperatura $X1-Y_2SiO_5$ ($3,60 \text{ g/cm}^3$) a $\sim 1100^\circ\text{C}$ y otro de alta temperatura $X2-Y_2SiO_5$ ($4,44 \text{ g/cm}^3$) a $\sim 1300^\circ\text{C}$, por lo que presenta una estabilidad de fase excelente a temperaturas superiores a partir de 1300°C . Por tanto, estas propiedades hacen del ortosilicato de tierra rara Y_2SiO_5 un candidato potencial como recubrimiento superior del sistema multicapa de EBC.

2.4 Silicato de itrio, Y_2SiO_5 .

El ortosilicato de itrio, a partir de ahora se referirá como silicato de itrio, Y_2SiO_5 , presenta aplicaciones potenciales como material cerámico estructural y funcional, así como recubrimiento de barrera térmica y ambiental. Su alto punto de fusión (1950°C) [61] lo hace un material muy atractivo para aplicaciones a alta temperatura como material funcional y estructural. Además posee una buena estabilidad química así como un coeficiente de expansión térmica ($5,36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [62]), que lo hacen bastante idóneo para su aplicación con algunos materiales cerámicos no óxidos tales como los cerámicos basados en silicio (SiC , Si_3N_4) y materiales compuestos de matriz cerámica SiC/SiC (CMCs), entre otros. También presenta una velocidad de evaporación así como una constante de permeabilidad de oxígeno ($10^{-10} \text{ Kg/(m}\cdot\text{s)}$) bajas a temperaturas incluso superiores de 1700°C , convirtiéndolo en un excelente recubrimiento resistente a la oxidación [63]. Por último se ha demostrado que este material tiene una excelente resistencia a la corrosión de sales fundentes como Na_2CO_3 [64]. Al ser un candidato prometedor, debido a sus características anteriormente mencionadas, como material para aplicaciones estructurales y de recubrimiento, han de conocerse las propiedades fundamentales tanto mecánicas y térmicas como de durabilidad ambiental de un material denso y compacto de Y_2SiO_5 para su aplicación de material estructural a alta temperatura como recubrimiento de barrera ambiental. Dichas propiedades no se han evaluado todavía completamente debido a las dificultades que se presentan en la síntesis y sinterización de un material puro, denso y compacto de Y_2SiO_5 . La síntesis de este material presenta una gran dificultad debido a la estricta estequiometría que se requiere para la reacción de sus precursores Y_2O_3/SiO_2 , ya que, en caso contrario, aparecerán fases

indeseables como se puede observar en su diagrama de fases (Fig. 2.9). Entre estas fases indeseables se encuentran la apatita de silicato de itrio, $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$, $Y_2Si_2O_7$, así como otras fases como por ejemplo la resultante de la reacción incompleta de los precursores de este material como es Y_2O_3 , o de la incompleta transformación del polimorfo de baja temperatura $X1-Y_2SiO_5$. El proceso de sinterización tampoco está libre de inconvenientes debido a la pobre sinteribilidad que presenta provocada por la baja conductividad térmica de este material, impidiendo conseguir una buena cohesión entre las partículas del mismo para producir un compuesto compacto y denso. Así que tanto la presencia de las fases no deseadas producidas durante la síntesis, como la distinta microestructura (tamaño de grano, porosidad, defectos...) de este material que se puede presentar durante el proceso de sinterización influyen de manera muy importante en las propiedades finales de Y_2SiO_5 [63, 65]. Por tanto, el objetivo de este trabajo será la fabricación de un material puro, denso y compacto de Y_2SiO_5 para la evaluación de sus propiedades fundamentales mecánicas, térmicas y de durabilidad ambiental requeridas para su aplicación como recubrimiento de barrera ambiental. Para ello, en una primera parte se basará en los métodos de síntesis y sinterización para la obtención de un material prácticamente puro, denso y compacto de Y_2SiO_5 y en una segunda parte se procederá al estudio de sus propiedades fundamentales mencionadas anteriormente, así como de la relación procesado-microestructura-propiedades.

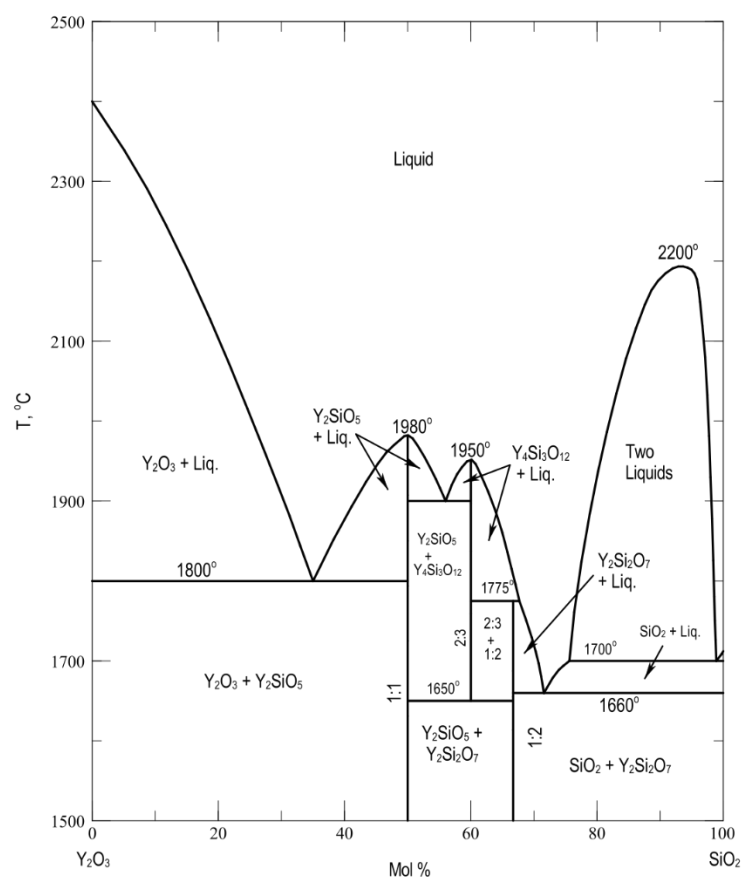


Fig. 2.9 Diagrama de fases del sistema binario Y_2O_3 - SiO_2 [66].

2.5 Referencias.

- [1] W.W. Bathie, *Fundamentals of gas turbines*, Wiley, 1996.
- [2] G. Goward, *Protective coatings—purpose, role, and design*, *Materials Science and Technology*, **2** (1986) 194-200.
- [3] C.G. Levi, J.W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Sétif, C.A. Johnson, *Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits*, *MRS bulletin*, **37** (2012) 932-941.
- [4] R.A. Miller, S.R. Levine, P.E. Hodge, *Thermal barrier coatings for superalloys*, *Am. Soc. Met.*, (1980) 473-480.
- [5] P.E. Hodge, S. Stecura, M.A. Gedwill, I. Zaplatynsky, S.R. Levine, *Thermal barrier coatings: burner rig hot corrosion test results*, *Journal of Materials for Energy Systems*, **1** (1980) 47-58.
- [6] N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, *Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications*, *Science*, **296** (2002) 280-284.
- [7] J.F. Shackelford, W. Alexander, *CRC Materials Science and Engineering Handbook, Third Edition*, Taylor & Francis, 2001.

- [8] C. Dillon, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, Chemical Engineering, **109** (2002) 10-12.
- [9] *Inconel 718 Technical Data*. ESPI, 2006.
- [10] P.J. Haley, *Advanced Turbine Technology Applications Project (ATTAP): Overview, Status, and Outlook*, *ASME 1989 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition*, American Society of Mechanical Engineers, 1989, pp. V002T004A007-V002T004A007.
- [11] N.S. Jacobson, *Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments*, *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (1993) 3-28.
- [12] B.E. Deal, A. Grove, *General relationship for the thermal oxidation of silicon*, *Journal of Applied Physics*, **36** (1965) 3770-3778.
- [13] M. Konter, M. Thumann, *Materials and manufacturing of advanced industrial gas turbine components*, *Journal of Materials Processing Technology*, **117** (2001) 386-390.
- [14] S. Ueno, T. Ohji, H.T. Lin, *Corrosion and recession behavior of zircon in water vapor environment at high temperature*, *Corrosion science*, **49** (2007) 1162-1171.
- [15] E.J. Opila, R.E. Hann, *Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor*, *Journal of the American Ceramic Society*, **80** (1997) 197-205.
- [16] E.J. Opila, J.L. Smialek, R.C. Robinson, D.S. Fox, N.S. Jacobson, *SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions: II, thermodynamics and gaseous-diffusion model*, *Journal of the American Ceramic Society*, **82** (1999) 1826-1834.
- [17] P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth, I.B. Cutler, *Effects of water vapor on oxidation of silicon carbide*, *Journal of the American Ceramic Society*, **44** (1961) 258-261.
- [18] E.J. Opila, *Variation of the Oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure*, *Journal of the American Ceramic Society*, **82** (1999) 625-636.
- [19] H. Cappelen, K.H. Johansen, K. Motzfeldt, *Oxidation of silicon carbide in oxygen and in water vapor at 1500 °C*, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **35** (1981) 247-254.
- [20] K.L. More, P.F. Tortorelli, M.K. Ferber, J.R. Keiser, *Observations of Accelerated Silicon Carbide Recession by Oxidation at High Water-Vapor Pressures*, *Journal of the American Ceramic Society*, **83** (2000) 211-213.
- [21] P.F. Tortorelli, K.L. More, *Effects of High Water-Vapor Pressure on Oxidation of Silicon Carbide at 1200 °C*, *Journal of the American Ceramic Society*, **86** (2003) 1249-1255.
- [22] E.L. Brady, *Chemical nature of silica carried by steam*, *The Journal of Physical Chemistry*, **57** (1953) 706-710.

- [23] K.L. More, P.F. Tortorelli, M.K. Ferber, L.R. Walker, J.R. Keiser, N. Miriyala, W.D. Brentnall, J.R. Price, *Exposure of ceramics and ceramic matrix composites in simulated and actual combustor environments*, ASME 1999 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition, American Society of Mechanical Engineers, 1999, pp. V004T002A009-V004T002A009.
- [24] K.N. Lee, N.S. Jacobson, R.A. Miller, *Refractory oxide coatings on SiC ceramics*, MRS Bulletin, **19** (1994) 35-38.
- [25] K.N. Lee, *Protective coatings for gas turbines*, Section, 2006.
- [26] K.N. Lee, *Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics*, Surface and Coatings Technology, **133** (2000) 1-7.
- [27] K.N. Lee, D.S. Fox, J.I. Eldridge, D. Zhu, R.C. Robinson, N.P. Bansal, R.A. Miller, *Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS*, Journal of the American Ceramic Society, **86** (2003) 1299-1306.
- [28] A.R. Shah, D.N. Brewer, P.L. Murthy, *Life Prediction Issues in Thermal/Environmental Barrier Coatings in Ceramic Matrix Composites*, (2001).
- [29] K.N. Lee, *Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics*, ASME 1999 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition, American Society of Mechanical Engineers, 1999, pp. V004T002A020-V004T002A020.
- [30] K. Lee, R. Miller, N. Jacobson, E. Opila, *ENVIRONMENTAL DURABILITY OF MULLITE COATING/SiC AND*, 19th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-B, John Wiley & Sons, 2009, pp. 1037.
- [31] W. Lackey, D. Stinton, G. Cerny, A. Schaffhauser, L. Fehrenbacher, *Ceramic coatings for advanced heat engines-a review and projection*, Advanced Ceramic Materials;(USA), **2** (1987).
- [32] D.P. Butt, J.J. Mecholsky, M. Roode, J.R. Price, *Effects of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings on the Strength Distribution of Silicon Carbide Materials*, Journal of the American Ceramic Society, **73** (1990) 2690-2696.
- [33] J. Federer, *Alumina base coatings for protection of SiC ceramics*, Journal of materials engineering, **12** (1990) 141-149.
- [34] K. Lee, H. Fritze, Y. Ogura, *Progress in Ceramic Gas Turbine Development*, Vol. 2, M. van Roode, M. Ferber, and DW Richerson, Ed, ASME Press, New York, NY, 2003.
- [35] J. Schienle, J. Smyth, *High Temperature Coating Study to Reduce Contact Stress Damage of Ceramics*, GARRETT TURBINE ENGINE CO PHOENIX AZ, 1987.
- [36] N.S. Jacobson, K.N. Lee, T. Yoshio, *Corrosion of mullite by molten salts*, Journal of the American Ceramic Society, **79** (1996) 2161-2167.

- [37] J. Price, M. Van Roode, C. Stala, Ceramic oxide-coated silicon carbide for high temperature corrosive environments, *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publ, 1992, pp. 71-84.
- [38] K. Lee, R. Miller, N. Jacobson, E. Opila, Environmental Durability of Mullite Coating/SiC and Mullite-YSZ Coating/SiC Systems, *Proceedings of the 19th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-B: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 16, Issue 5*, Wiley Online Library, pp. 1037-1044.
- [39] K.N. Lee, R.A. Miller, N.S. Jacobson, *New Generation of Plasma-Sprayed Mullite Coatings on Silicon Carbide*, *Journal of the American Ceramic Society*, **78** (1995) 705-710.
- [40] K. N. Lee, R. A. Miller, N. Jacobson, E. J. Opila, *Environmental Durability of Mullite Coating/SiC and Mullite-YSZ Coating/SiC Systems*, 2008.
- [41] K.N. Lee, R.A. Miller, *Durability of Mullite/YSZ-Coated SiC in 90% H₂O/O₂*, NASA, (1998).
- [42] K.N. Lee, R.A. Miller, *Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si₃N₄ ceramics*, *Surface and Coatings Technology*, **86** (1996) 142-148.
- [43] N.S. Jacobson, E.J. Opila, K.N. Lee, *Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **5** (2001) 301-309.
- [44] J. Haynes, K. Cooley, D. Stinton, R. Lowden, W. Lee, *Corrosion-Resistant CVD Mullite Coatings for Si₃N₄*, *23rd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 20 Issue 4*, Wiley Online Library, 1999, pp. 355-362.
- [45] K.N. Lee, J.I. Eldridge, R.C. Robinson, *Residual stresses and their effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics*, *Journal of the American Ceramic Society*, **88** (2005) 3483-3488.
- [46] B. Harder, J. Almer, K. Lee, K. Faber, *In situ stress analysis of multilayer environmental barrier coatings*, *Powder Diffraction*, **24** (2009) 94-98.
- [47] B. Harder, J. Almer, C. Weyant, K. Lee, K. Faber, *Residual stress analysis of multilayer environmental barrier coatings*, *Journal of the American Ceramic Society*, **92** (2009) 452-459.
- [48] K.N. Lee, D. King, *Degradation of Environmental Barrier Coatings (EBC) due to Chemical and Thermal Expansion Incompatibility*, *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III: Proceedings of the International Symposium*, The Electrochemical Society, 2001, pp. 124.

- [49] H.E. Eaton, G.D. Linsey, E.Y. Sun, K.L. More, J.B. Kimmel, J.R. Price, N. Miriyala, *EBC Protection of SiC/SiC Composites in the Gas Turbine Combustion Environment: Continuing Evaluation and Refurbishment Considerations*, ASME Turbo Expo 2001: Power for Land, Sea, and Air, American Society of Mechanical Engineers, 2001, pp. V004T002A010-V004T002A010.
- [50] J. Kimmel, N. Miriyala, J. Price, K. More, P. Tortorelli, H. Eaton, G. Linsey, E. Sun, *Evaluation of CFCC liners with EBC after field testing in a gas turbine*, Journal of the European Ceramic Society, **22** (2002) 2769-2775.
- [51] K.N. Lee, D.S. Fox, N.P. Bansal, *Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, **25** (2005) 1705-1715.
- [52] K.M. Grant, S. Krämer, J.P. Löfvander, C.G. Levi, *CMAS degradation of environmental barrier coatings*, Surface and Coatings Technology, **202** (2007) 653-657.
- [53] K. Faber, C. Weyant, B. Harder, J. Almer, K. Lee, *Internal stresses and phase stability in multiphase environmental barrier coatings*, International Journal of Materials Research, **98** (2007) 1188-1195.
- [54] <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.../20130013152.pdf>.
- [55] A. Maqsood, B.M. Wanklyn, G. Garton, *Flux growth of polymorphic rare-earth disilicates, R₂Si₂O₇ (R= Tm, Er, Ho, Dy)*, Journal of Crystal Growth, **46** (1979) 671-680.
- [56] K. Liddell, D. Thompson, *X-ray diffraction data for yttrium silicates*, Trans. J. Br. Ceram. Soc., **85** (1986) 17-22.
- [57] T. Ohji, *Environmental barrier coating on silicon nitride; challenges and critical issues*, Proceedings of the 28th Int. Conf. & Exp. On Adv. Ceram. & Composites, 2004.
- [58] H. Klemm, M. Fritsch, B. Schenk, *Corrosion of ceramic materials in hot gas environment*, 28th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2009, pp. 463-468.
- [59] I. Yuri, T. Hisamatsu, S. Ueno, T. Ohji, *Exposure test results of Lu₂Si₂O₇ in combustion gas flow at high temperature and high speed*, ASME Turbo Expo 2004: Power for Land, Sea, and Air, American Society of Mechanical Engineers, 2004, pp. 461-466.
- [60] B.J. Harder, *Phase transformations and residual stresses in environmental barrier coatings*, Northwestern University, 2009.
- [61] E.M. Levin, H.F. McMurdie, *Phase diagrams for ceramists*, 1975 supplement, (1975).
- [62] Z. Sun, M. Li, Y. Zhou, *Thermal properties of single-phase Y₂SiO₅*, Journal of the European Ceramic Society, **29** (2009) 551-557.

- [63] Y. Ogura, M. Kondo, T. Morimoto, A. Notomi, T. Sekigawa, *Oxygen permeability of Y_2SiO_5* , Materials transactions, **42** (2001) 1124-1130.
- [64] Z. Sun, M. Li, Z. Li, Y. Zhou, *Hot corrosion of γ - $Y_2Si_2O_7$ in strongly basic Na_2CO_3 molten salt environment*, Journal of the European Ceramic Society, **28** (2008) 259-265.
- [65] Z. Sun, J. Wang, M. Li, Y. Zhou, *Mechanical properties and damage tolerance of Y_2SiO_5* , Journal of the European Ceramic Society, **28** (2008) 2895-2901.
- [66] N. Toropov, I. Bondar, *Silicates of the rare earth elements*, Russian Chemical Bulletin, **10** (1961) 502-508.

Capítulo 3 Síntesis de Y_2SiO_5

Capítulo 3 Síntesis de Y_2SiO_5

3.1 Introducción	34
3.2 Antecedentes.	35
3.3 Síntesis de polvos de Y_2SiO_5	37
3.3.1 Síntesis por reacción en estado sólido	37
3.3.1.1 Introducción.	37
3.3.1.2 Procedimiento experimental.	38
3.3.2 Síntesis por liofilización.	40
3.3.2.1 Introducción.	40
3.3.2.2 Procedimiento experimental.	40
3.4 Resultados y caracterización de la síntesis de Y_2SiO_5	41
3.4.1 Análisis del tamaño de partícula mediante difracción láser.	41
3.4.2 Difracción de Rayos X (XRD).	43
3.4.3 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).	45
3.5 Conclusiones.	47
3.6 Referencias.	49

3.1 Introducción

Como se mencionó en el Capítulo 1, uno de los objetivos de este trabajo es la obtención de Y_2SiO_5 lo más puro y denso posible para el posterior estudio de sus propiedades termomecánicas y durabilidad ambiental a alta temperatura. Debido a su alto punto de fusión y a la complejidad del diagrama de fases del sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, la síntesis y posterior densificación del Y_2SiO_5 presenta ciertas dificultades, que se pasan a describir a continuación.

En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de fases del sistema binario $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en el que se observan las distintas fases que se pueden obtener a partir de estos reactivos de partida para la obtención de Y_2SiO_5 . Debido a la relativa complejidad de este diagrama de fases,

la síntesis de este material viene siempre asociada con la presencia de fases indeseables tales como $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ y $Y_2Si_2O_7$. Por ello, para obtener un polvo relativamente puro de Y_2SiO_5 es necesario un control estricto de los reactivos, así como de la temperatura y cinética de la reacción. En este capítulo exploramos varios métodos de síntesis para obtener polvos de Y_2SiO_5 puros, que luego sinterizaremos para obtener monolitos densos y puros de este material.

3.2 Antecedentes.

Existen numerosos estudios sobre los métodos de síntesis de polvos de Y_2SiO_5 [1-11]. A continuación, se presenta una breve descripción de los principales métodos de síntesis, así como las ventajas e inconvenientes que presentan cada uno de ellos:

Síntesis por reacción en estado sólido: El método más comúnmente utilizado en la síntesis de materiales cerámicos es mediante reacción en estado sólido [1-3]. En el caso concreto del Y_2SiO_5 , consiste en la calcinación a alta temperatura y durante largos periodos de tiempo de una mezcla homogénea obtenida por molienda de Y_2O_3 y SiO_2 . Este método presenta varias ventajas como el bajo coste de los materiales de partida, instrumental sencillo y facilidad para su producción a gran escala. A pesar de su sencillez, este método presenta como principal inconveniente el largo tiempo de reacción implicado, debido a la baja difusividad en estado sólido [4-6], lo que dificulta la obtención de una única fase. Mediante el uso de aditivos que formen una fase líquida a la temperatura de reacción es posible acortar el tiempo de reacción con respecto al método de síntesis en estado sólido [7-10], con la ventaja adicional, como se verá más adelante, de facilitar la densificación del material.

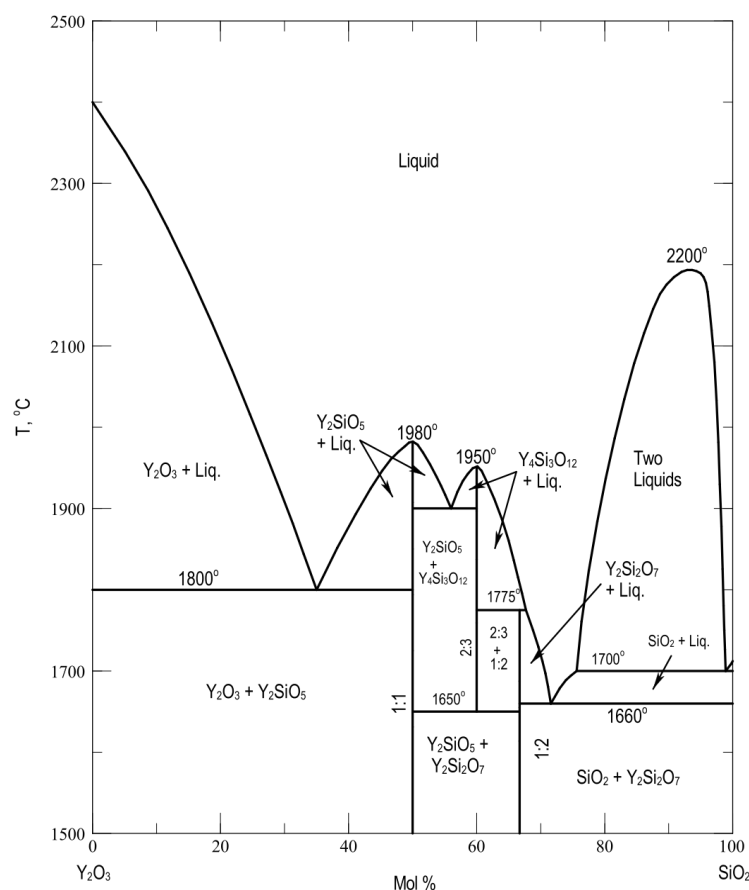


Fig. 3.1 Diagrama de fases del sistema binario $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [11].

Síntesis mediante reacción sol-gel: Es posible obtener Y_2SiO_5 mediante síntesis sol-gel [12-15], que se basa en la mezcla de una solución acuosa de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ con otra de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (tetraetilortosilicato, TEOS), que tras el secado forma un gel homogéneo de $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ que se calcina a temperaturas por encima de 1100°C para obtener Y_2SiO_5 . Las principales ventajas de este método son el fácil control de la composición (evitando así la aparición de fases secundarias) y las bajas temperaturas de síntesis, aunque requiere de tiempos relativamente largos de gelificación y el uso de precursores relativamente costosos.

Síntesis hidrotermal: Otro de los métodos utilizados para la obtención de polvos de diferentes silicatos de itrio es la síntesis hidrotermal [16-20] a partir de disoluciones acuosas de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. El principal inconveniente de este método es el largo tiempo de reacción necesario (del orden de varios días) y la presencia de impurezas (en este caso de Na).

Síntesis mediante liofilización: El último método conocido de síntesis de este material es mediante liofilización [21]. Es un método reciente que consiste en la sublimación del agua de una solución acuosa congelada donde han reaccionado los reactivos precursores (Y_2O_3 y SiO_2) para obtener el producto deseado, Y_2SiO_5 . Este método presenta varias ventajas como son un control exacto de la composición del producto deseado Y_2SiO_5 (evitando así la aparición de fases secundarias), baja temperatura de síntesis y ser una técnica que implica una complejidad mínima.

En este trabajo se exploran dos métodos de síntesis para obtener polvos de Y_2SiO_5 . El primer método consiste en la reacción en estado sólido de los precursores de partida en polvo, Y_2O_3 y SiO_2 , usando en su caso Al_2O_3 o $LiYO_2$ como aditivos de síntesis y sinterización, que acelerarán el proceso mediante la formación de una fase secundaria líquida transitoria. El segundo es un método en solución que consiste en la liofilización y posterior calcinación de soluciones de $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ y TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$).

3.3 Síntesis de polvos de Y_2SiO_5

3.3.1 Síntesis por reacción en estado sólido

3.3.1.1 Introducción.

En la síntesis en estado sólido se mezclan homogéneamente los precursores de partida en polvo, Y_2O_3 y SiO_2 en un molino de bolas, que posteriormente se calcinan a alta temperatura para dar principalmente Y_2SiO_5 [1]. Para llevar a cabo esta reacción son necesarias altas temperaturas (1300-1800 °C) y tiempos de reacción largos (>10 horas) [9]. Los tiempos de reacción largos son debido a que este proceso de reacción es lento por la limitada difusividad en estado sólido. Por la lenta cinética del proceso, es difícil alcanzar la reacción completa, por lo que el polvo resultante siempre contiene una cierta cantidad de Y_2O_3 y SiO_2 sin reaccionar. Debido a la sinterización parcial durante la calcinación, es difícil controlar el tamaño de partícula, por lo que es necesario someter el polvo resultante a un proceso de molienda.

Se puede acelerar la reacción añadiendo aditivos que formen una fase líquida transitoria, de forma que se favorezca el transporte de materia [7-9]. El primer estudio de la síntesis de Y_2SiO_5 por reacción en estado sólido-líquido de los precursores Y_2O_3 - SiO_2 se llevó a cabo usando Al_2O_3 como aditivo de sinterización [8]. Los autores de este trabajo prepararon una suspensión coloidal de los precursores, que se sinterizó a 1600 °C durante

3 horas obteniéndose Y_2SiO_5 con una gran pureza (con más de un 90% de Y_2SiO_5) y con una densidad próxima al 100% con respecto a la densidad teórica.

Estudios posteriores usando diferentes aditivos de sinterización [7], mostraron que aquellos que contenían litio en su composición presentaban mayor eficiencia de conversión. En un estudio reciente, Sun et al. usaron $LiYO_2$ como aditivo de sinterización para obtener polvos de Y_2SiO_5 puros que dieron lugar a un compacto denso tras sinterizar a 1500 °C [10]. La fase líquida transitoria formada a ~1000 °C correspondía a LiO_2 , que según el diagrama de fases Y_2O_3 - SiO_2 - LiO_2 , disminuía la temperatura de reacción entre Y_2O_3 y SiO_2 .

3.3.1.2 Procedimiento experimental.

Se prepararon tres mezclas de Y_2O_3 (Sigma Aldrich, 99,99% de pureza) y SiO_2 amorfa (Sigma Aldrich, 99,95% de pureza) en cantidades estequiométricas, una sin aditivo, otra con un 3% de Al_2O_3 y una tercera con un 3% de $LiYO_2$. Este último reactivo se sintetizó por reacción en estado sólido mediante la calcinación a 1400 °C durante 4 horas de una mezcla homogeneizada mediante molienda en molino de bolas de los precursores Y_2O_3 y $LiCO_2$ (Sigma Aldrich 99,999% de pureza) en la proporción estequiométrica 1:2,04 % mol, respectivamente. Dicho procedimiento de la síntesis de este aditivo está descrito por otros autores [22] . La Tabla 3.1 resume la composición de las tres mezclas estudiadas.

Mezcla	% Y_2O_3	% SiO_2	% Al_2O_3	% $LiYO_2$
Y_2SiO_5	50	50	-	-
Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3)	48	49	3	-
Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$)	48,5	48,5	-	3

Tabla 3.1 Composiciones de las mezclas de los precursores de partida. Los porcentajes que se indican en la Tabla están referidos en % peso en el caso de la mezcla Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y en % molar en el caso de las mezclas Y_2SiO_5 (sin aditivo) y Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$).

Estas proporciones son las adecuadas para obtener como producto final Y_2SiO_5 , según se puede verificar en los diagramas de fases Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 (Fig. 3.2) y Y_2O_3 - SiO_2 - Li_2O (Fig. 3.3), respectivamente. Estas proporciones corresponden a las zonas donde se forma la fase líquida transitoria y además está presente el compuesto deseado de Y_2SiO_5 .



39

Condiciones de molienda	
Tipo de molino	Molino planetario FRISTSCH, modelo Pulverisette 6
Agente líquido	Etanol (5ml)
Relación bolas/carga	10:3
Velocidad de molienda	300 rpm
Tiempo de molienda	10 horas
Atmósfera de molienda	Aire
Material de bolas y jarro	Ágata
Masa total de polvos precursores	15 g

Tabla 3.2 Especificaciones de la molienda.

Posteriormente, la mezcla homogénea se colocó en un crisol de alúmina y se calcinó a 1500 °C durante 2 horas en aire, usando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Durante la calcinación se forma Y_2SiO_5 de acuerdo a la reacción:



3.3.2 Síntesis por liofilización.

3.3.2.1 Introducción.

La síntesis por liofilización (en inglés, *freeze-drying*) permite obtener polvos de óxidos de tamaño nanométrico y superficies específicas altas [23, 24]. Consiste en preparar una solución acuosa de los precursores que se atomiza mediante alguna técnica de spray sobre una superficie fría (normalmente nitrógeno líquido). El sólido resultante se liofiliza en vacío para sublimar el agua. Posteriormente el polvo obtenido se calcina para obtener nanopartículas con la composición deseada. La liofilización compite con otros métodos de síntesis más frecuentes como sol-gel o la precipitación, ya que permite un buen control de la estequiometría, asegurando la pureza del material final [25].

3.3.2.2 Procedimiento experimental.

La síntesis del material Y_2SiO_5 por vía química mediante el método de liofilización se realizó en el Laboratoire de Structures, Propriétés et Modélisation des Solides, en el École Centrale de Paris, Francia (de ahora en adelante, LSPMS). Se usaron reactivos comerciales de $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ (Alfa Aesar, 99,9%) y TEOS (Alfa Aesar 99,9%)

como precursores de las especies Y^{3+} y Si^{4+} para preparar una solución de concentración 0,01 M. Para obtener aproximadamente 24 g de material de Y_2SiO_5 , primero se preparó una disolución que contenía 20 g de acetato de itrio que se disolvieron en agua ultrapura. Por otro lado, se preparó una segunda solución que contenía ~ 7,8 ml de TEOS y ~24 ml de ácido acético disueltos en agua ultrapura, que se agitó durante 120 minutos a temperatura ambiente hasta obtener una solución completamente transparente. El ácido acético cataliza y controla la reacción de hidrólisis del TEOS [23]. A continuación, se mezclaron dichas soluciones (la segunda sobre la primera) y se añadió agua ultrapura hasta obtener un volumen total de 600 ml y un valor de pH de ~3,8. Esta solución se agitó vigorosamente durante ~2 horas hasta volver a obtener una solución completamente transparente. Esta solución final se pulverizó sobre nitrógeno líquido. El sólido resultante se transfirió rápidamente al liofilizador (Christ Alpha 2-4 L.S.C.). La sublimación del agua se realizó en un vacío de $7,5 \cdot 10^{-8}$ mbar durante 24 horas, con una temperatura del condensador de 230 K. Por último, se aumentó progresivamente la temperatura hasta 50 °C mientras se monitorizaba la presión en la cámara de liofilización, considerando terminado el proceso una vez se volvió a estabilizar la presión. Como resultado se obtuvo un precursor blanquecino que se calcinó posteriormente en un horno tubular a 1400 °C durante 4 horas, obteniéndose un polvo blanco de Y_2SiO_5 como producto final.

3.4 Resultados y caracterización de la síntesis de Y_2SiO_5 .

A continuación, se describe la caracterización del polvo de Y_2SiO_5 obtenido por los distintos métodos de síntesis explicados anteriormente. El tamaño de partícula se estudió mediante una técnica de dispersión láser, mientras que la composición y pureza del material resultante se determinó por difracción de rayos X. También se realizaron medidas de calorimetría diferencial de barrido para estudiar la termodinámica de la reacción.

3.4.1 Análisis del tamaño de partícula mediante difracción láser.

El tamaño de partícula se ha determinado mediante la técnica de dispersión láser (LALLS, Low Angle Laser Light Scattering) [26] en un equipo *Mastersizer 2000* de Malvern Instruments, que permite medir partículas en polvo en un rango de 0,02 a 2000 μm . Las medidas se realizaron en vía húmeda siguiendo el método que se describe a continuación.

En primer lugar, se preparó una disolución acuosa de hexametáfosfato sódico al 0,5% en masa como aditivo de dispersión. Se añadieron cinco gotas de esta solución a 0,5 g de la

muestra en polvo en un vaso de precipitado hasta formar una suspensión turbia, a la que se añadieron 50 ml de agua destilada. Esta suspensión se homogeneizó en una cubeta de ultrasonidos durante 60 s. Por último, se pipeteó la muestra en suspensión en el equipo de dispersión láser hasta alcanzar un nivel de obscuración adecuado (entre 5 y 10%) y se midió durante 10 s. Se repitió cada medida tres veces para verificar su reproducibilidad.

A continuación, se muestran los resultados de este análisis de la distribución del tamaño de partículas en las Figuras 3.4 y 3.5. La parte izquierda de cada figura corresponde al tamaño de partícula de los precursores de partida y del aditivo por separado (Y_2O_3 , SiO_2 y Al_2O_3 o $LiYO_2$, respectivamente) y el tamaño de partícula de la mezcla de los mismos tras la molienda de 10 horas (Y_2O_3 , SiO_2 y $Al_2O_3/LiYO_2$). En la parte derecha se muestra la distribución de tamaño de partícula de la mezcla de polvos antes y después de la calcinación a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas para obtener $Y_2SiO_5 - Y_2SiO_5$ (3% Al_2O_3) o Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$).

Se observa en ambos casos una reducción del tamaño de partícula bastante importante tras la molienda de 10 horas, obteniéndose una distribución de tamaños de partícula casi idéntica en ambas mezclas. Tras la calcinación y posterior molienda ambos polvos tienen una distribución de tamaño de partícula casi idéntica. El tamaño medio final de las partículas tras la calcinación en ambas muestras Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) y Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) es $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$.

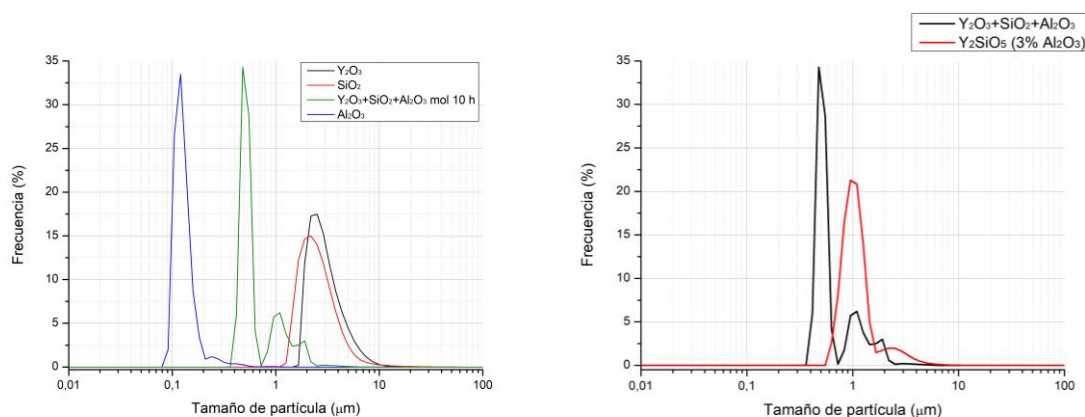


Fig. 3.4 Distribución de tamaños de partícula en frecuencia de partículas para la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3).

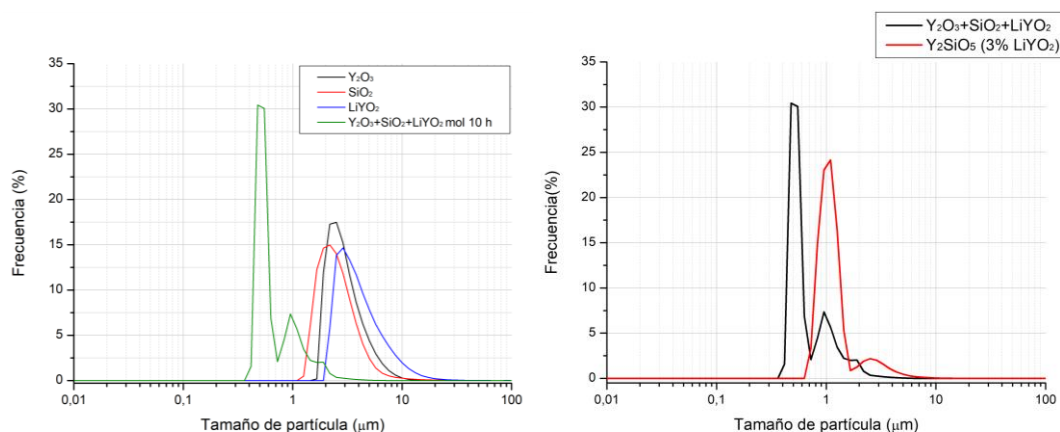


Fig. 3.5 Distribución de tamaños de partícula en frecuencia de partículas para la muestra Y_2SiO_5 (3% LiYO_2).

3.4.2 Difracción de Rayos X (XRD).

Se utilizó un difractómetro de polvo modelo *D8 Advance 24* de Bruker. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: configuración Bragg-Brentano usando radiación $\text{K}\alpha$ de cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) y filtro de Níquel en un tubo de Rayos X de 40 kV de tensión y una intensidad de corriente de 30 mA. Se realizó un barrido continuo en 2θ de 20 a 60° con un paso de ángulo de $0,03^\circ$ a un tiempo por paso de $0,1 \text{ s}$. La identificación de las fases cristalinas se realizó con el software Diffrac. EVA 1.4 (Bruker), con la base de datos PDF-2002 (International Center for Diffraction Data, ICDD).

La Fig. 3.6 muestra los difractogramas de los productos obtenidos tras la calcinación a 1500°C durante dos horas en la síntesis por reacción en estado sólido utilizando como aditivos Al_2O_3 y LiYO_2 , respectivamente. Como se puede observar, el principal producto de reacción en todos los casos corresponde al polimorfo de alta temperatura de ortosilicato de itrio, denominado también X2- Y_2SiO_5 . En el caso de la reacción en estado sólido-líquido usando Al_2O_3 , el único producto formado corresponde a Y_2SiO_5 , que era de esperar teniendo en cuenta que se mezclaron los reactivos de partida iniciales en las proporciones adecuadas para obtener dicho producto de reacción según el diagrama de fases Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 (Fig. 3.2). En el caso en el que se emplea LiYO_2 como aditivo de síntesis, se obtiene además como fase secundaria Y_2O_3 . Esto se debe principalmente a dos factores, el primero es debido a la descomposición del aditivo a 1400°C en Y_2O_3 y Li_2O , según la reacción:



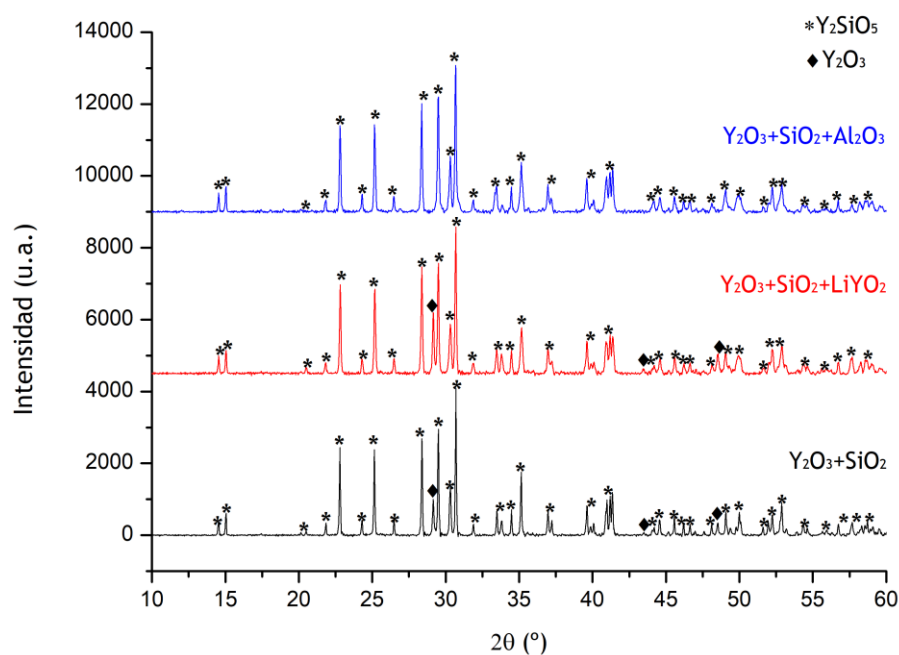


Fig. 3.6 Difractogramas de los polvos producto obtenidos tras la calcinación a 1500 °C durante dos horas en la síntesis por reacción en estado sólido-líquido (azul y rojo) y reacción en estado sólido (negro).

Li_2O , que es el compuesto que actúa como aditivo, se evapora rápidamente debido a su alta presión de vapor [27], resultando incompleta la reacción por estado sólido-líquido y quedando más Y_2O_3 sin reaccionar como fase secundaria. Finalmente, con respecto al producto de reacción obtenido de la reacción en estado sólido, también se observa Y_2O_3 como fase secundaria ya que, debido a la lenta reacción de este proceso, este no se ha completado totalmente.

A continuación, se muestra en la Fig. 3.7 el difractograma de los polvos obtenidos tras la calcinación a 1400 °C durante 4 horas de los polvos precursores producto de la síntesis por liofilización. Como se puede comprobar, la única fase cristalina que se aprecia corresponde con el polimorfo de alta temperatura de ortosilicato de itrio, X2- Y_2SiO_5 . La obtención de un compuesto cristalino puro como única fase puede atribuirse a que, como se mencionó anteriormente, durante la síntesis por liofilización, los reactivos precursores se mezclan íntimamente en sus proporciones estequiométricas específicas para obtener el producto deseado y seguidamente se detiene de inmediato dicha reacción con nitrógeno líquido, impidiendo de esta manera la formación de otras fases procedentes de reacciones secundarias.

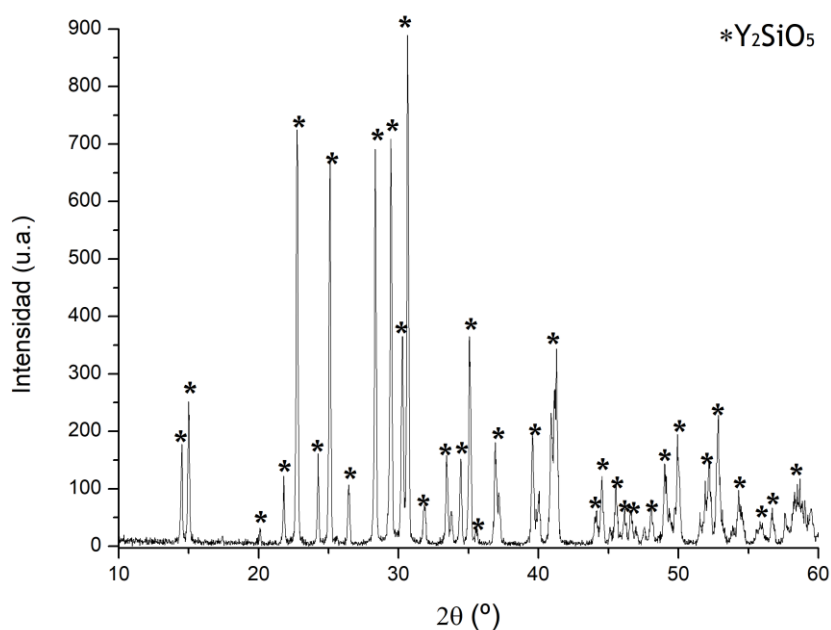


Fig. 3.7 Difractograma de los polvos producto tras la calcinación a 1400 °C durante cuatro horas de los polvos precursores obtenidos en la síntesis por liofilización.

3.4.3 Análisis por calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia se mide en función de la temperatura. Esta técnica experimental dinámica permite determinar la cantidad de calor que absorbe (proceso endotérmico) o libera (proceso exotérmico) una sustancia cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas. Este estudio permite determinar las transiciones que se puedan producir en el material durante su calentamiento, tales como reacciones químicas, cambios de fase cristalina, transiciones vítreas, etcétera.

Para este estudio de la termodinámica del proceso de síntesis para determinar las posibles transiciones que se puedan producir, se colocaron en un crisol de alúmina ~15-20 mg de los polvos precursores utilizados en cada una de las diferentes síntesis empleadas para la obtención del material Y_2SiO_5 , respectivamente. El ensayo se realizó con una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1500 °C y posteriormente se enfrió a la misma velocidad.

Los resultados del análisis mediante calorimetría diferencial de barrido se presentan en la Fig. 3.8. Las curvas DSC muestran la influencia de los aditivos Al_2O_3 y $LiYO_2$ en la

síntesis mediante reacción en estado sólido. En primer lugar, se puede observar en todos los casos, un pico exotérmico agudo en el rango entre 950-1050 °C correspondiente a la formación del polimorfo de baja temperatura de Y_2SiO_5 , denominado X1- Y_2SiO_5 [12, 28-30]. A continuación, se aprecia en el caso de la síntesis con $LiYO_2$ como aditivo (línea azul), un pico endotérmico a 985 °C debido a la formación de la fase líquida [10], como predecía el diagrama de fases Y_2O_3 - SiO_2 - Li_2O (Fig. 3.3). Dicho pico endotérmico correspondiente a la formación de la fase líquida, debería observarse también en el caso de la síntesis por reacción en estado sólido-líquido utilizando Al_2O_3 como aditivo (línea roja), sin embargo, no aparece. Una posible explicación podría ser debido a que este pico presente poca intensidad y haya sido solapado por efectos adicionales asociados a la masa y la transferencia de calor durante la medida. En el caso de la síntesis por reacción en estado sólido, es evidente que no debe aparecer. Un tercer pico bastante ancho aparece en todos los casos a ~1200-1250 °C correspondiente a la transformación de fase del polimorfo de alta temperatura X2- Y_2SiO_5 [28, 29]. Finalmente, en todos los casos aparece un pico a ~1355-1400 °C correspondiente a la cristalización final del polimorfo de alta temperatura X2- Y_2SiO_5 .

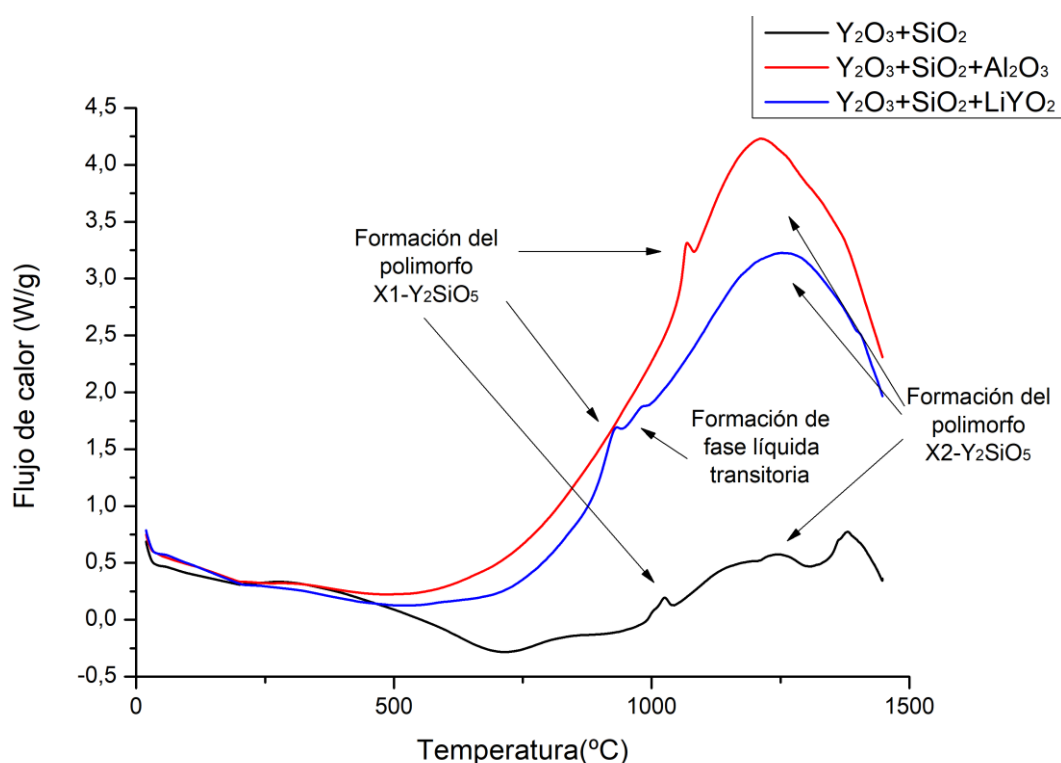


Fig. 3.8 Curvas DSC de la mezcla de polvos precursores Y_2O_3/SiO_2 (negro) para la síntesis en estado sólido y para la síntesis en estado sólido-líquido de la mezcla de

polvos precursores con los aditivos $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (rojo) y $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{LiYO}_2$ (azul), respectivamente.

A continuación, se representa la curva DSC de los polvos precursores obtenidos tras la síntesis mediante liofilización (Fig. 3.9). Se pueden observar tres picos exotérmicos, el primero a 110 °C correspondiente a la evaporación del agua adsorbida, y los otros dos a 260 y a 380 °C correspondientes al mecanismo de descomposición de las especies orgánicas residuales durante este proceso de calcinación [24]. A continuación, se observan dos picos exotérmicos, uno a ~980-1000 °C que corresponde con la formación del polimorfo de baja temperatura de $\text{X1-Y}_2\text{SiO}_5$ y otro a 1270 °C asociado la transformación de fase de este último al polimorfo de alta temperatura $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$.

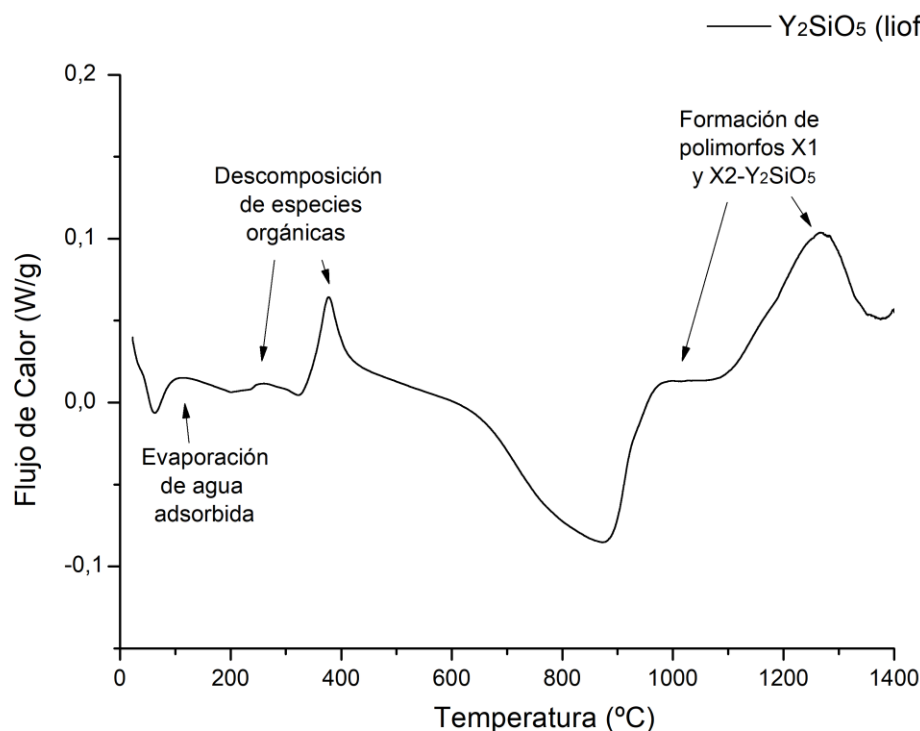


Fig. 3.9 Curva DSC de la mezcla de polvos precursores blanquecinos obtenidos de la síntesis mediante liofilización.

3.5 Conclusiones.

Se ha llevado a cabo la síntesis para la obtención de polvos de Y_2SiO_5 por dos vías distintas: la reacción en estado sólido (con y sin aditivos) y la liofilización. Se han caracterizado los polvos resultantes obtenidos mediante las técnicas de difracción de Rayos X y distribución granulométrica para realizar un análisis cristalino y de tamaño de

partícula de los mismos. También se ha realizado un estudio de la termodinámica en dicho proceso de síntesis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis del tamaño de partícula muestra que se ha producido una reducción del tamaño de partícula bastante importante (casi un orden de magnitud inferior) mediante molienda de las partículas de los precursores para producir una mezcla homogénea previa a la calcinación. Tras la calcinación, se obtiene una distribución idéntica de los tamaños de partícula de los polvos producto de la calcinación, Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) obtenidos. El tamaño medio final de las partículas tras la calcinación en ambas muestras Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) y Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) es $\sim 1 \mu m$.

El análisis de productos cristalinos mediante difracción de Rayos X revela que la principal fase formada por reacción en estado sólido es el polimorfo de alta temperatura del ortosilicato de itrio, $X_2-Y_2SiO_5$. Para el caso de Al_2O_3 como aditivo, se obtiene únicamente esa mientras que en el caso de $LiYO_2$ como aditivo, se obtiene además una fase secundaria de Y_2O_3 procedente de la descomposición de este aditivo en Li_2O y Y_2O_3 . En la síntesis por liofilización solo se observa la formación de $X_2-Y_2SiO_5$.

Finalmente, el estudio de la termodinámica del proceso de síntesis mediante calorimetría diferencial de barrido muestra que en el caso de reacción en estado sólido se produce inicialmente un proceso exotérmico correspondiente a la formación del polimorfo de baja temperatura $X_1-Y_2SiO_5$ a $\sim 950^\circ C$, seguido de un proceso endotérmico correspondiente a la formación de la fase líquida transitoria a $\sim 985^\circ C$ (se observa solo en el caso de $LiYO_2$, en el caso de Al_2O_3 se sugiere que se han producido efectos adicionales asociados a la masa y la transferencia de calor durante la medida que impiden su observación) y finalmente se observan dos picos exotérmicos, el primero de ellos muy ancho correspondiente a la transformación de fase del polimorfo de alta temperatura $X_2-Y_2SiO_5$ a $\sim 1200-1250^\circ C$ y el segundo a $\sim 1350-1400^\circ C$ correspondiente a la cristalización de esta última fase.

En el caso de la síntesis mediante liofilización, aparecen inicialmente tres picos exotérmicos a baja temperatura entre $100-400^\circ C$ asociados a la evaporación del agua adsorbida y a la descomposición de las especies orgánicas procedentes de los precursores. A alta temperatura aparecen dos picos exotérmicos a $\sim 980-1000^\circ C$ y $1270^\circ C$ que corresponden con la formación de los polimorfos de baja temperatura de $X_1-Y_2SiO_5$ y al

polimorfo de alta temperatura X2-Y₂SiO₅, respectivamente. Estos últimos valores son similares a sus correspondientes observados por el primer método de síntesis mediante reacción en estado sólido-liquido.

3.6 Referencias.

- [1] Y. Ogura, M. Kondo, T. Morimoto, A. Notomi, T. Sekigawa, *Oxygen permeability of Y₂SiO₅*, Materials transactions, **42** (2001) 1124-1130.
- [2] H.J. Seifert, S. Wagner, O. Fabrichnaya, H.L. Lukas, F. Aldinger, T. Ullmann, M. Schmücker, H. Schneider, *Yttrium Silicate Coatings on Chemical Vapor Deposition-SiC- Precoated C/C-SiC: Thermodynamic Assessment and High- Temperature Investigation*, Journal of the American Ceramic Society, **88** (2005) 424-430.
- [3] C. Noerlund, R. Hazell, A. Hewat, *Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites*, Acta Chemica Scandinavica (1989), **51** (1997) 37-43.
- [4] J. Parmentier, K. Liddell, D.P. Thompson, H. Lemerrier, N. Schneider, S. Hampshire, P.R. Bodart, R.K. Harris, *Influence of iron on the synthesis and stability of yttrium silicate apatite*, Solid state sciences, **3** (2001) 495-502.
- [5] S. Kumar, C.H. Drummond, *Crystallization of various compositions in the Y₂O₃-SiO₂ system*, Journal of materials research, **7** (1992) 997-1003.
- [6] T.A. Ring, *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*, Elsevier 1996.
- [7] M. Leskelä, K. Jyrkäs, *Effect of Flux Materials on the Reaction of Y₂O₃ and SiO₂*, Journal of the American Ceramic Society, **70** (1987).
- [8] M. Aparicio, R. Moreno, A. Duran, *Colloidal stability and sintering of yttria-silica and yttria-silica-alumina aqueous suspensions*, Journal of the European Ceramic Society, **19** (1999) 1717-1724.
- [9] Z. Sun, M. Li, Y. Zhou, *Recent progress on synthesis, multi-scale structure, and properties of Y-Si-O oxides*, International Materials Reviews, **59** (2014) 357-383.
- [10] Z. Sun, Y. Zhou, M. Li, *Effect of LiYO₂ on the synthesis and pressureless sintering of Y₂SiO₅*, Journal of materials research, **23** (2008) 732-736.
- [11] N. Toropov, I. Bondar, *Silicates of the rare earth elements*, Russian Chemical Bulletin, **10** (1961) 502-508.
- [12] J. Wang, S. Tian, G. Li, F. Liao, X. Jing, *Preparation and X-ray characterization of low-temperature phases of R₂SiO₅ (R= rare earth elements)*, Materials research bulletin, **36** (2001) 1855-1861.
- [13] D. Boyer, B. Derby, *Yttrium silicate powders produced by the sol-gel method, structural and thermal characterization*, Journal of the American Ceramic Society, **86** (2003) 1595-1597.

- [14] C. Cannas, M. Mainas, A. Musinu, G. Piccaluga, A. Speghini, M. Bettinelli, *Nanocrystalline luminescent Eu^{3+} -doped Y_2SiO_5 prepared by sol–gel technique*, *Optical Materials*, **27** (2005) 1506-1510.
- [15] C. Lin, H. Wang, D. Kong, M. Yu, X. Liu, Z. Wang, J. Lin, *Silica Supported Submicron $\text{SiO}_2@ \text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Eu}^{3+}$ and $\text{SiO}_2@ \text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Spherical Particles with a Core–Shell Structure: Sol–Gel Synthesis and Characterization*, *European journal of inorganic chemistry*, 2006 (2006) 3667-3675.
- [16] Y.-Q. Wang, J.-F. Huang, L.-Y. Cao, X.-R. Zeng, *Direct Preparation of Y_2SiO_5 Nanocrystallites by a Microwave Hydrothermal Process*, *ISRN Nanotechnology*, 2011 (2011).
- [17] P. Trusty, K. Chan, C. Ponton, *Synthesis of sinteractive single-phase microstructure yttrium disilicate precursor powder using hydrothermal processing*, *Journal of materials research*, **13** (1998) 3135-3143.
- [18] A.I. Becerro, M. Naranjo, A.C. Perdigón, J.M. Trillo, *Hydrothermal chemistry of silicates: Low- temperature synthesis of γ -yttrium disilicate*, *Journal of the American Ceramic Society*, **86** (2003) 1592-1594.
- [19] A.I. Becerro, M. Naranjo, M. Alba, J. Trillo, *Structure-directing effect of phyllosilicates on the synthesis of γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Phase transitions in $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$* , *Journal of Materials Chemistry*, **13** (2003) 1835-1842.
- [20] A.I. Becerro, A. Escudero, P. Florian, D. Massiot, M.D. Alba, *Revisiting $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and Y_2SiO_5 polymorphic structures by 89Y MAS-NMR spectroscopy*, *Journal of Solid State Chemistry*, **177** (2004) 2783-2789.
- [21] Z. Wu, L. Sun, J. Pan, J. Wang, *Highly porous Y_2SiO_5 ceramic with extremely low thermal conductivity prepared by foam- gelcasting- freeze drying method*, *Journal of the American Ceramic Society*, **101** (2018) 1042-1047.
- [22] S.-H. Lee, R. Mager, *Improvement of the high temperature properties of the $\text{LiYO}_2\text{--Si}_3\text{N}_4$ system by removing residual Li*, *Journal of the European Ceramic Society*, **29** (2009) 3293-3297.
- [23] A. Chesnaud, C. Bogicevic, F. Karolak, C. Estournès, G. Dezanneau, *Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combined use of freeze-drying and spark-plasma sintering*, *Chemical Communications*, (2007) 1550-1552.
- [24] A. Chesnaud, G. Dezanneau, C. Estournès, C. Bogicevic, F. Karolak, S. Geiger, G. Geneste, *Influence of synthesis route and composition on electrical properties of $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$ oxy-apatite compounds*, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 1929-1939.
- [25] C.T. Galdeano, *Síntesis de nanopolvos y procesamiento de nanomateriales por liofilización*, Universidad Autónoma de Madrid, 2008.
- [26] W. Kaye, *Low angle laser light scattering—particle measurement*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **44** (1973) 384-386.

- [27] Y. Zou, A. Petric, *Thermodynamic stability of the lithium zirconates and lithium yttrate*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **55** (1994) 493-499.
- [28] J. Nowok, J. Kay, R. Kulas, *Thermal expansion and high-temperature phase transformation of the yttrium silicate Y_2SiO_5* , Journal of materials research, **16** (2001) 2251-2255.
- [29] K. Fukuda, H. Matsubara, *Anisotropic thermal expansion in yttrium silicate*, Journal of materials research, **18** (2003) 1715-1722.
- [30] K. Liddell, D. Thompson, *X-ray diffraction data for yttrium silicates*, Trans. J. Br. Ceram. Soc., **85** (1986) 17-22.

Capítulo 4 Sinterización de Y_2SiO_5

Capítulo 4 Sinterización de Y_2SiO_5

4.1 Introducción y antecedentes.....	52
4.2 Método experimental.....	54
4.2.1 Sinterización convencional	54
4.2.2 Sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS)	55
4.3 Caracterización microestructural	55
4.3.1 Análisis del tamaño de partícula.....	55
4.3.2 Difracción de Rayos X (XRD).....	56
4.3.3 Análisis por microscopía electrónica.....	58
4.3.4 Densidad.....	68
4.4 Conclusiones.....	70
4.5 Referencias	71

4.1 Introducción y antecedentes.

El objetivo de esta parte del trabajo es obtener un monolito denso y lo más puro posible de Y_2SiO_5 , para evaluar posteriormente su comportamiento mecánico y térmico a alta temperatura. Como se ha comentado en el capítulo anterior, la densificación del Y_2SiO_5 es difícil tanto por la pobre sinterabilidad que presenta como por las transformaciones de fase dependientes de la temperatura que experimenta. Hemos explorado dos métodos de sinterización: sinterización a presión atmosférica a alta temperatura y sinterización asistida por campo eléctrico (Spark Plasma Sintering - SPS).

La sinterización es el proceso de transformación de un cuerpo verde (polvo compactado) en un material denso al calentarse a una temperatura suficientemente alta ($0,7-0,9T_{\text{fusión}}$) para que se active térmicamente el movimiento de los átomos, acelerándose los mecanismos de transporte de materia (Fig. 4.1) y la unión entre las partículas se produzca por difusión (a través del volumen y/o de los bordes de grano). Este proceso depende de muchas variables: naturaleza de los polvos (grado de pureza, homogeneidad, composición), la temperatura, la atmósfera, la presión, el tiempo, el tamaño de partícula,

la velocidad de calentamiento y enfriamiento y la presencia o ausencia de una fase líquida. Este proceso de unión y densificación de partículas es debido a la reducción de la energía total del sistema [1] por la transformación de las intercaras sólido-vapor en intercaras sólido-sólido.

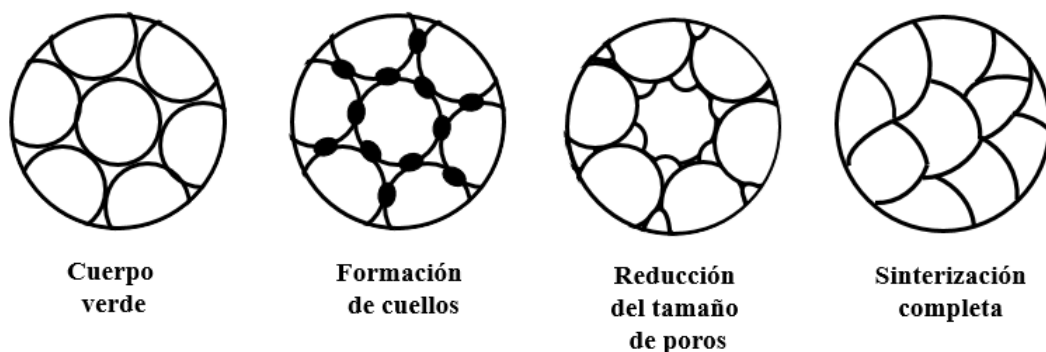


Fig. 4.1 Esquema del proceso de sinterización.

La sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) es un proceso relativamente nuevo que permite la compactación de polvos de materiales cerámicos y metálicos a temperaturas significativamente menores que la sinterización convencional en tiempos relativamente cortos, usando velocidades de calentamiento muy rápidas [2-7]. Este proceso es similar al proceso de sinterización convencional mediante prensado en caliente, en el que los polvos se introducen en un molde y se aplica una presión uniaxial durante la sinterización. En cambio, en la sinterización por SPS, los polvos se sinterizan aplicando una presión uniaxial externa y un campo eléctrico simultáneamente. Esto permite una densificación más rápida y a temperaturas más bajas que en el método convencional, obteniéndose unos materiales más densos, menores tamaños de granos y mejor definición de los límites de granos [8, 9]. La Fig. 4.2 muestra un esquema de un sistema de sinterización de Spark Plasma Sintering.

Con respecto a la sinterización de Y_2SiO_5 , el método más utilizado es la sinterización convencional a alta temperatura mediante prensado en caliente o sin prensado. En un estudio realizado por este primer método mediante prensado [10] a $\sim 1400^\circ C$ durante 24 horas se obtuvo un material con un 93,9-99,7% de densidad con respecto a la teórica, resultando el producto final Y_2SiO_5 como principal fase junto con una pequeña cantidad de Y_2O_3 sin reaccionar. Existen también varios estudios que usan aditivos de sinterización para obtener compactos relativamente puros de Y_2SiO_5 con una densidad, sin necesidad de prensado, superior al 95% [11-14].

En este trabajo se exploran ambos métodos para obtener compactos lo más densos y puros posibles de Y_2SiO_5 . Para la sinterización convencional hemos partido de polvos sintetizados con los aditivos estudiados en este trabajo: Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$). En el caso de la sinterización por SPS, usamos Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 obtenido por liofilización.

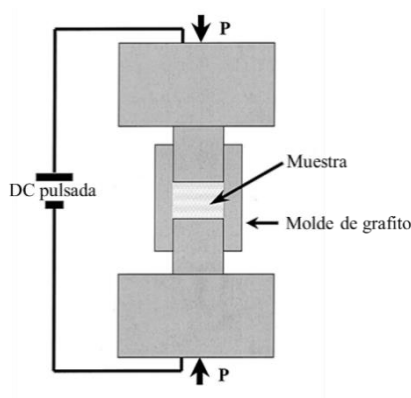


Fig. 4.2 Esquema de un sistema de sinterización de Spark Plasma Sintering [8].

El primer método de sinterización convencional mejorada mediante la formación de una fase líquida transitoria gracias a un aditivo de sinterización, se realizó evidentemente a las muestras a las que se le añadían los aditivos de sinterización en el proceso de síntesis, es decir, la muestra de Y_2SiO_5 sinterizada por el reacción en estado sólido-líquido usando el aditivo Al_2O_3 , muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3), y a la muestra de Y_2SiO_5 sinterizada por reacción en estado sólido-líquido usando el aditivo $LiYO_2$, de aquí en adelante, Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$).

El segundo método basado en SPS se realizó a las muestras de polvos de Y_2SiO_5 que, según los resultados del Capítulo 3, presentaban una única fase de Y_2SiO_5 tras la síntesis, correspondiente a la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y a la muestra obtenida tras la síntesis mediante liofilización, Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS), se llamará así a partir de ahora.

4.2 Método experimental.

4.2.1 Sinterización convencional.

Los diferentes polvos de Y_2SiO_5 descritos en el capítulo anterior se molieron en un molino planetario durante 10 h para eliminar posibles aglomerados y se compactaron en forma de pastillas cilíndricas mediante prensado uniaxial a 100 MPa y posterior prensado isostático en frío a 200 MPa. A continuación se sinterizaron en aire a 1500 °C durante 6

horas. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron de 5 °C/min en todos los casos. Los monolitos resultantes tienen un diámetro de ~13 mm y una altura de ~ 8 mm.

4.2.2 Sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS).

Para la sinterización por SPS utilizamos dos polvos de partida: Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) obtenido por reacción en estado sólido y Y_2SiO_5 sintetizado por el método de liofilización. En ambos casos se realizó una molienda de 10 horas en un molino planetario con bolas de circona antes de sinterizar los polvos en un molde de grafito de 20 mm de diámetro. Se usó un equipo Dr. Sinter que permite monitorizar los valores de intensidad de corriente, voltaje, presión, velocidad de contracción y temperatura con respecto al tiempo.

Durante todo el proceso de sinterización se aplicó una presión constante de 100 MPa. A continuación, se calentó el sistema hasta 600 °C con una velocidad de calentamiento de 200 °C/min para luego continuar calentando hasta 1150 °C a una velocidad de 50 °C/min, para posteriormente alcanzar la temperatura final objetivo de la sinterización 1250 °C a 25 °C/min, que se mantuvo durante 5 minutos. El tiempo total de sinterización fue inferior a una hora. Las pastillas finales obtenidas se calcinaron a 800 °C en aire durante 24 horas para eliminar el carbono residual procedente del molde de grafito. La pastilla final blanca resultante presentó un diámetro de ~20 mm y una altura de ~ 6-7 mm.

4.3 Caracterización microestructural.

4.3.1 Análisis del tamaño de partícula.

Como se ha descrito, los polvos sintetizados se molieron durante 10 horas como paso previo a la sinterización, a fin de eliminar posibles aglomerados. Las distribuciones granulométricas de los polvos Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) determinadas mediante la técnica de dispersión láser se representan en las Fig. 4.3. Se puede comprobar cómo se ha producido una reducción de tamaño de partícula con respecto al tamaño de los polvos obtenidos tras la síntesis (véase Fig. 3.6 y 3.7), que resulta bastante homogéneo en ambos casos.

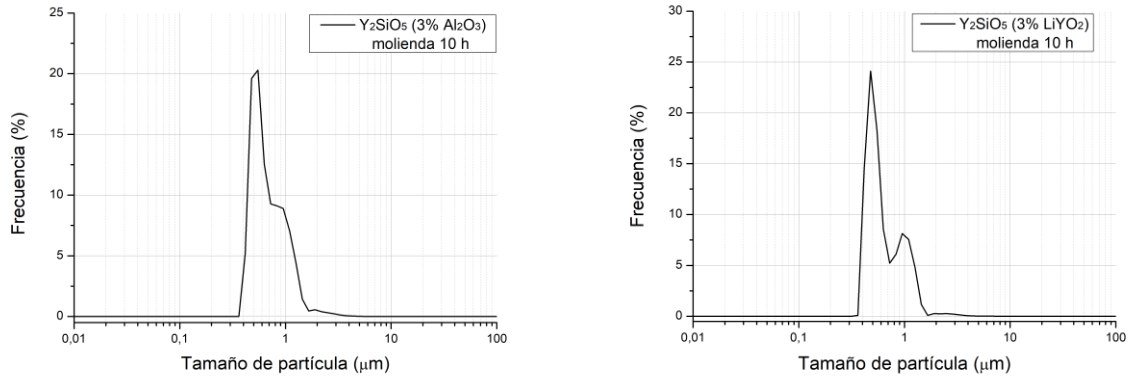


Fig. 4.3 Distribución de tamaños de partícula en frecuencia de partículas para la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) (izquierda) y Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) (derecha) repectivamente, tras una molienda de 10 horas previa al proceso de sinterización convencional.

4.3.2 Difracción de Rayos X (XRD).

La Fig. 4.4 muestra los difractogramas de las muestras Y_2SiO_5 sinterizadas convencionalmente. Como se puede observar, el principal producto que se obtiene en todos los casos corresponde al polimorfo de alta temperatura X2- Y_2SiO_5 . No se observa en ningún caso Y_2O_3 remanente. En ambos casos aparece una fase secundaria correspondiente a γ - $Y_2Si_2O_7$ que normalmente aparece como subproducto de la reacción en estado sólido de la síntesis de Y_2SiO_5 debido a la presencia de sílice remanente [15] según la reacción:



Debido a la temperatura del proceso de sinterización convencional (1500 °C), el polimorfo de $Y_2Si_2O_7$ que se obtiene a esa temperatura es γ - $Y_2Si_2O_7$ que es el coincide con los picos del difractograma referidos a esa fase [16].

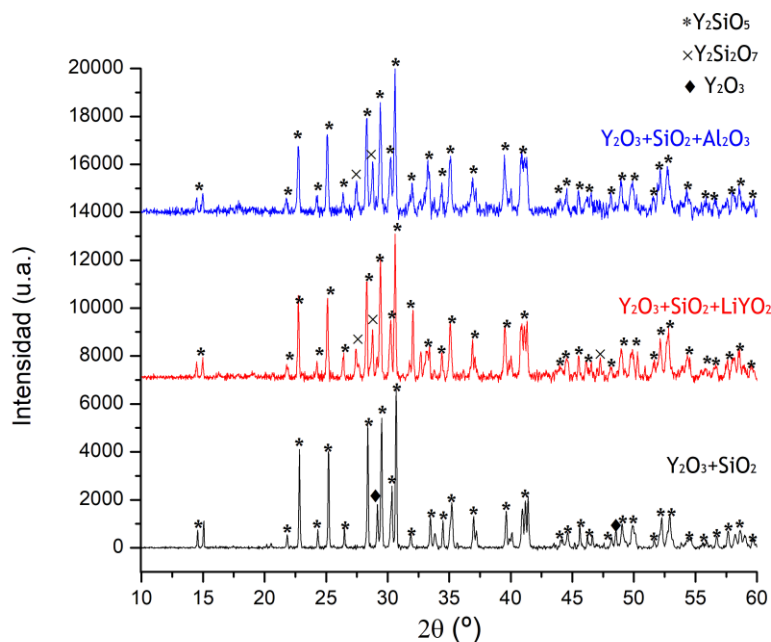


Fig. 4.4 Difractogramas de las pastillas obtenidas pulverizadas tras sinterización convencional a 1500 °C durante 6 horas de las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2).

La Fig. 4.5 muestra los difractogramas de las muestras sinterizadas por SPS, apreciándose que la única fase que se obtiene es X2- Y_2SiO_5 .

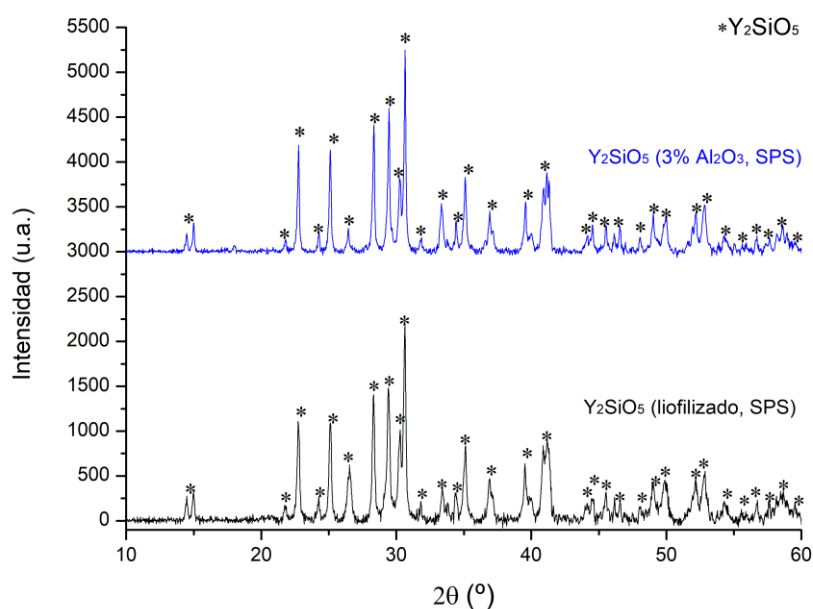


Fig. 4.5 Difractogramas de las pastillas obtenidas pulverizadas tras sinterización mediante Spark Plasma Sintering (SPS) de las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS).

4.3.3 Análisis por microscopía electrónica.

La observación de las muestras para caracterizar su microestructura se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (en sus siglas en inglés, SEM) utilizando un microscopio convencional Jeol 6460-LV y otro microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Field emission, en inglés) Teneo de FEI, ambos equipados con un sistema de microanálisis EDAX de espectroscopía de energía de rayos X dispersados (EDX). Para la obtención de las micrografías, se ha utilizado principalmente el detector de electrones secundarios (SEI por sus siglas en inglés) que da información sobre la morfología de la superficie observada, dependiendo el contraste de la imagen de la inclinación de la superficie sobre la que inciden los electrones. También se han obtenido imágenes con el detector de electrones retrodispersados (BEC), que permite discernir las diferentes fases cristalinas presentes debido a la variación de la sección eficaz de retrodispersión de electrones con el número atómico de los átomos que constituyen el material, resultando un contraste composicional de la muestra observada. Además, los espectros energéticos de rayos X dispersados (EDX) permiten obtener una información cuantitativa complementaria sobre la composición química del material con resolución espacial.

La preparación de las muestras para su observación por SEM consistió en un corte y pulido de las secciones de interés, seguido de un ataque térmico a 1350 °C durante 2 horas en aire para revelar las juntas de grano. Finalmente, se depositó oro mediante sputtering como recubrimiento conductor.

La determinación de los parámetros morfológicos se ha realizado mediante el análisis de las micrografías obtenidas de SEM con el software ImageJ. Los parámetros considerados más importantes que se han calculado han sido los siguientes:

Diámetro plano equivalente (D_{planar}): es el diámetro de un círculo con igual área a la sección plana del grano a considerar, es decir,

$$D_{planar} = \sqrt{\frac{4 \cdot \text{Área}}{\pi}} \quad (4.2)$$

Factor de forma (F): es un parámetro adimensional que proporciona información cuantitativa sobre la forma de los granos relacionándolo con la circularidad de la sección

estudiada, es decir, si su forma es más próxima a la circular, este valor se aproximará más a la unidad.

$$F = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{Área}}{(\text{Perímetro})^2} \quad (4.3)$$

Para la observación mediante microscopía electrónica de transmisión (en sus siglas en inglés TEM), se ha utilizado un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo (Field emission, en inglés) Talos F200S, equipado también con un sistema de microanálisis EDAX de espectroscopía de energía de rayos X dispersados (EDX). Para la obtención de las micrografías, se ha utilizado un detector STEM (de sus siglas en inglés, *Scanning Transmission Electron Microscopy*) que permite trabajar en modos de trabajo de BF (Campo claro), ADF (Campo oscuro anular) y HAADF (Campo oscuro anular de alto ángulo).

Las muestras se prepararon en forma de láminas de ~500 μm de espesor que posteriormente se adelgazaron con papel abrasivo SiC hasta obtener un espesor de unas 100 μm . Después se realizó un adelgazamiento mediante pulido mecánico en un GATAN DIMPLE reduciendo su espesor hasta ~ 20 μm en el centro de la sección. Finalmente, se colocó la muestra en una arandela de cobre estándar para TEM y se procedió a un adelgazamiento iónico con Ar^+ en un GATAN Duo Ion Mill y/o GATAN PIPS.

La Fig. 4.6 muestra las micrografías de las muestras de Y_2SiO_5 obtenidas por a) Y_2SiO_5 (sin aditivo), b) Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y c) Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sinterizadas convencionalmente a 1500 °C durante 6 horas. Todas las imágenes se han obtenido con el detector de electrones secundarios (SE), las correspondientes a la columna de la izquierda se han realizado con una magnificación menor que las situadas a la derecha. De forma general, se puede observar una distribución homogénea y equiaxiada de granos bien formados que presentan forma poligonal. La porosidad que presentan las tres muestras es relativamente baja, localizándose preferentemente en los puntos triples de los granos más pequeños. Cabe destacar la influencia de los aditivos Al_2O_3 (b) y LiYO_2 (c) que favorecen el transporte de materia entre los granos [17], obteniéndose zonas completamente sinterizadas. Esto se puede comprobar en la mayor cohesión que presentan los granos en las mismas, disminuyendo la porosidad general y, por consiguiente, aumentando la densidad de estas muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5

(3% LiYO_2) con respecto la muestra Y_2SiO_5 (sin aditivo). Esta mayor densificación viene asociada también a un aumento del tamaño de grano, que se discutirá más adelante.

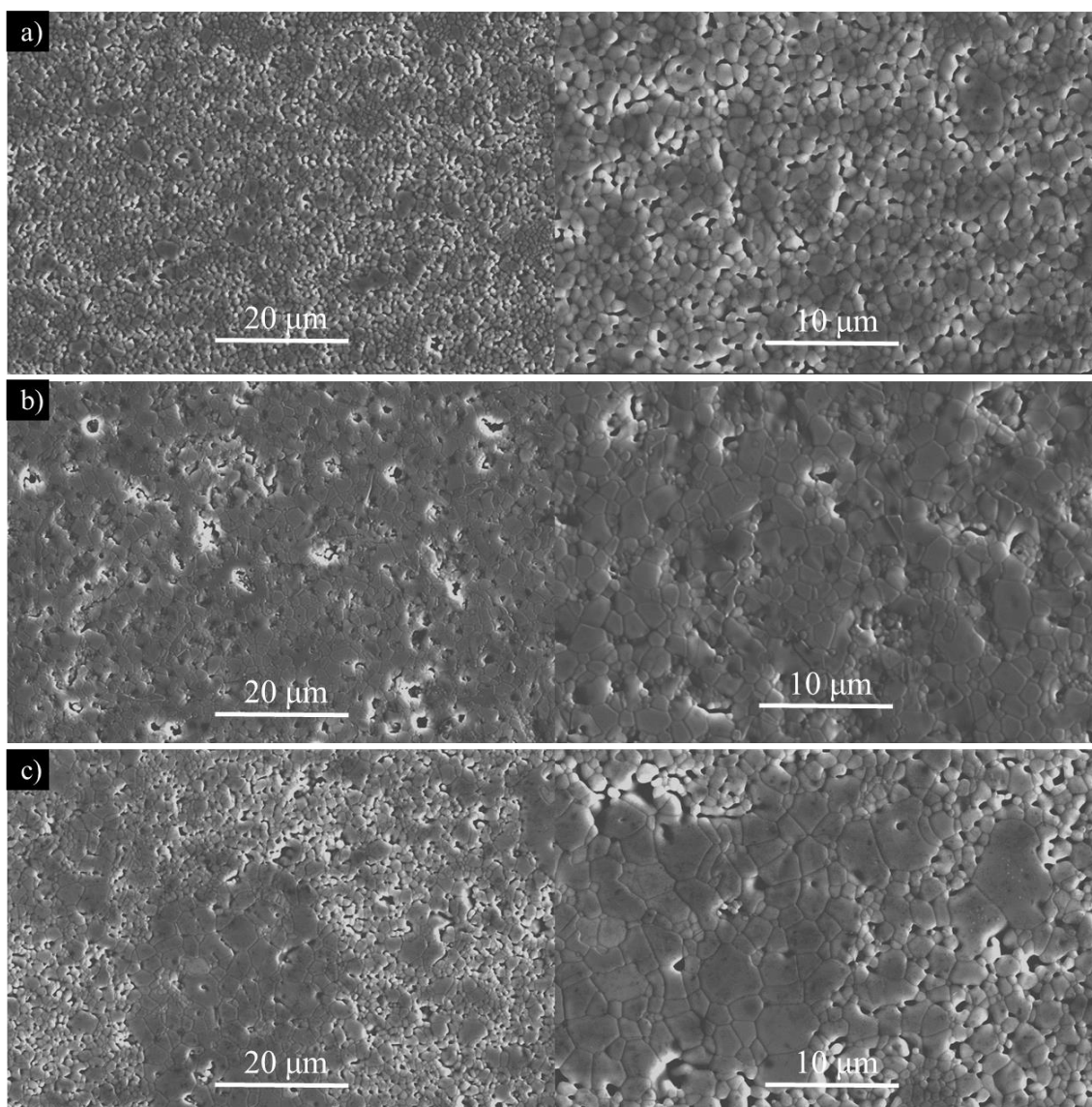


Fig. 4.6 Micrografías SEM de las diferentes muestras de a) Y_2SiO_5 (sin aditivo), b) Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y c) Y_2SiO_5 (3% LiYO_2), sinterizadas convencionalmente a 1500 °C durante 6 horas.

En la Fig. 4.7 se muestran micrografías en contraste de electrones retrodispersados (BSE) en la columna de la derecha y su correspondiente micrografía situada a la izquierda realizada en el detector de electrones secundarios (SE). Se puede observar en las muestras de Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2), algunas zonas blancas, más acentuadas en la muestra de Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) correspondientes al $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ que se produce en este proceso de sinterización convencional, corroborándose la presencia de esta fase.

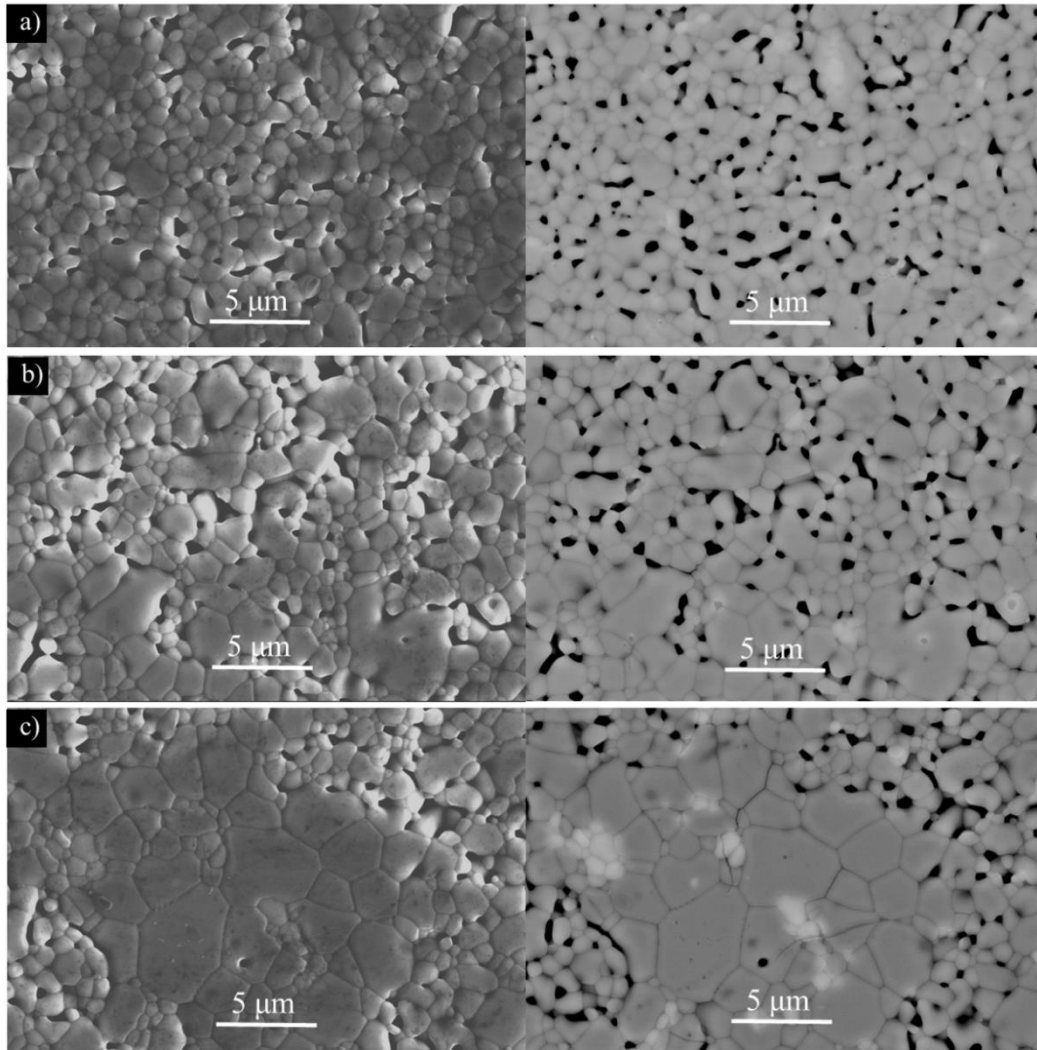


Fig. 4.7 Micrografías SEM de las diferentes muestras de Y_2SiO_5 (a) Y_2SiO_5 (sin aditivo), b) Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y c) Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sinterizadas convencionalmente a 1500 °C durante 6 horas. Izquierda: imágenes SE; derecha: imágenes BSE.

Se ha realizado un análisis morfológico de las distribuciones de tamaño \bar{d} , y el factor de forma \bar{F} , de cada una de las diferentes muestras de Y_2SiO_5 sinterizadas convencionalmente a 1500 °C durante 6 horas (Tabla 4.1). La Fig. 4.8 muestra la distribución de tamaños de grano medida en cada caso. Las muestras sinterizadas en presencia de aditivo presentan un tamaño de grano medio superior al de la muestra sin aditivo. Con respecto al factor de forma, estas muestras presentan un valor similar entre sí y cercano a la unidad que indica que los granos son relativamente equiaxiados.

Material	$\bar{d}(\mu\text{m})$	\bar{F}
Y₂SiO₅ (sin aditivo)	1,0±0,2	0,82±0,08
Y₂SiO₅ (3%Al₂O₃)	1,4±0,7	0,80±0,15
Y₂SiO₅ (3% LiYO₂)	2,2±1,2	0,79±0,08

Tabla 4.1 Parámetros morfológicos de las muestras Y₂SiO₅ (sin aditivo), Y₂SiO₅ (3% Al₂O₃) y Y₂SiO₅ (3% LiYO₂) sinterizadas convencionalmente.

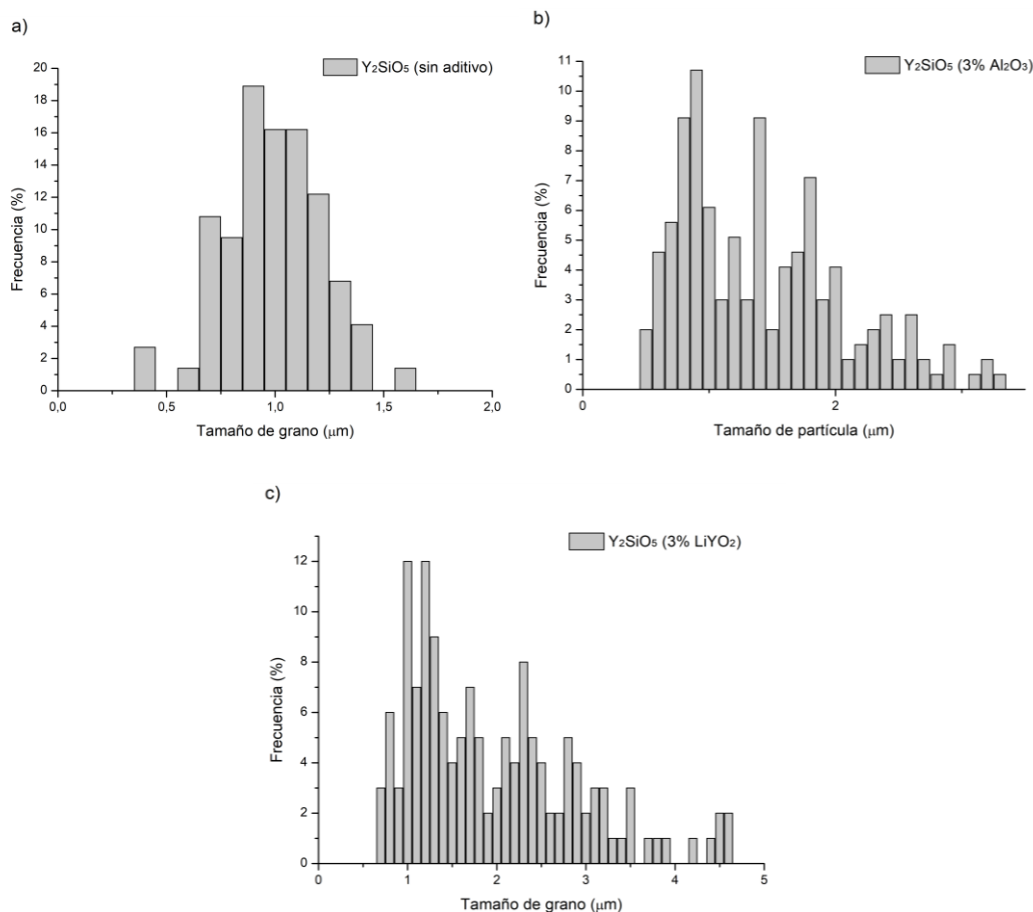


Fig. 4.8 Distribuciones de los tamaños de granos de las muestras a) Y₂SiO₅ (sin aditivo), b) Y₂SiO₅ (3% Al₂O₃) y c) Y₂SiO₅ (3% LiYO₂) sinterizadas convencionalmente.

Para finalizar la caracterización de estos materiales sinterizados convencionalmente, se muestra a continuación en la Fig. 4.9 las micrografías realizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra Y₂SiO₅ (3% Al₂O₃) sinterizada convencionalmente. Se pueden observar la presencia de puntos triples (Fig. 4.9a) y , así como otros defectos tales dislocaciones (Fig. 4.9b) y en algunas ocasiones fallas de apilamiento (Fig. 4.9c), que jugarán un papel importante muy importante en la posterior evaluación de las propiedades termomecánicas.

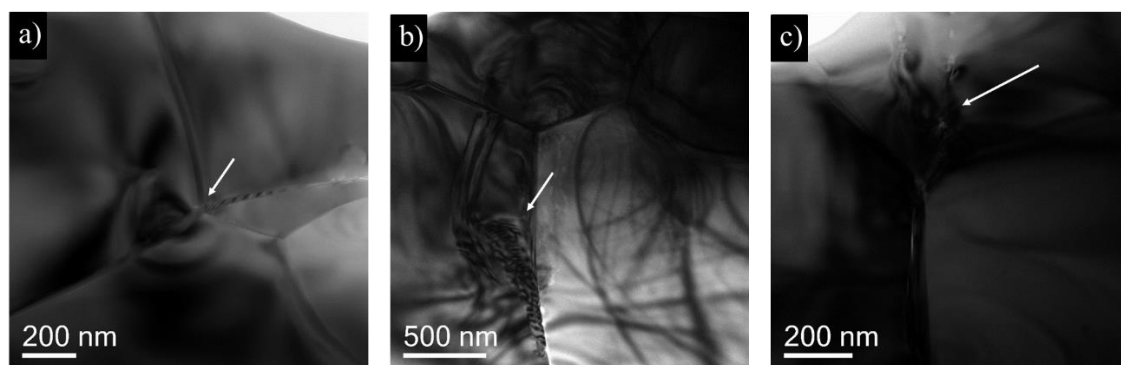


Fig. 4.9 Micrografía TEM de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente a 1500 °C durante 6 horas donde se observan diferentes defectos tales como puntos triples (a), dislocaciones (b) y fallas de apilamiento (c).

Se han realizado además dos análisis químicos distintos en una zona de esta muestra que comprende varios granos mediante STEM-EDX, la primera es una zona comprendida entre dos diferentes granos. El primer análisis químico composicional se realizó entre dos diferentes granos (Figs. 4.10 y 4.11). A partir de este análisis se pueden apreciar la presencia de algunas regiones ricas en aluminio procedente del aditivo Al_2O_3 . La composición en at% de los elementos presentes en dichos granos se indica en la Tabla 4.2. El segundo análisis químico consistió en un perfil elemental a lo largo de un límite de grano en tres zonas diferentes donde se evidencia la existencia de una modificación en la composición a lo largo de dicho límite como se puede comprobar en la Fig. 4.12. Esta modificación en la composición a lo largo del límite de grano puede sugerir la presencia de un segregado procedente de la fase líquida transitoria formada que podría favorecer la sinterización mediante un aumento del coeficiente de difusión en los límites de grano. Este hecho también es frecuente con otros aditivos tales como CaO produciendo un crecimiento de grano debido también a la aparición de una fase líquida en los bordes de grano [18, 19].

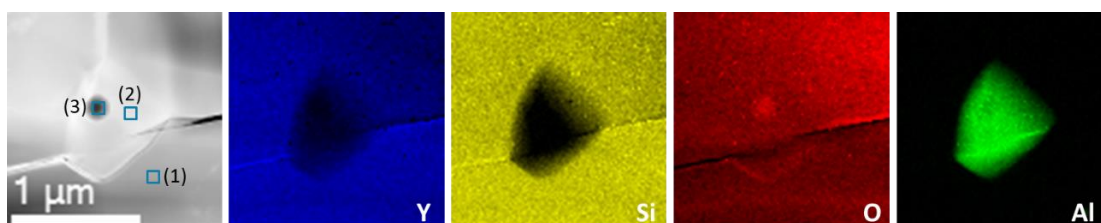


Fig. 4.10 Micrografía de análisis elemental mediante STEM-EDX de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente a 1500 °C durante 6 horas.

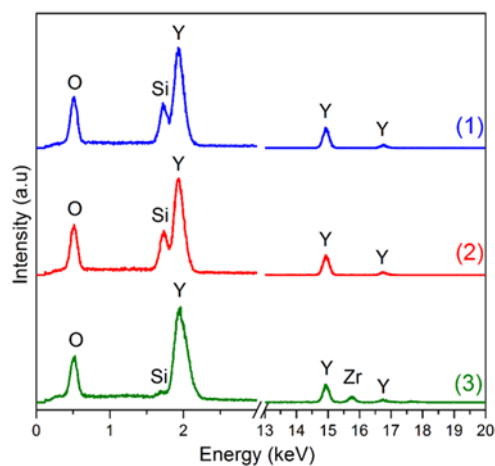


Fig. 4.11 Espectro STEM-EDX de una región granular la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente a 1500 °C durante 6 horas.

Área	Composición elemental (at. %)			
	Y	Si	O	Al
(1)	47,0	27,5	25,0	0,5
(2)	31,3	9,7	30,5	28,5
(3)	21,5	0,8	39,4	38,3

Tabla 4.2 Concentración en at% de una región granular de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente a 1500 °C durante 6 horas.

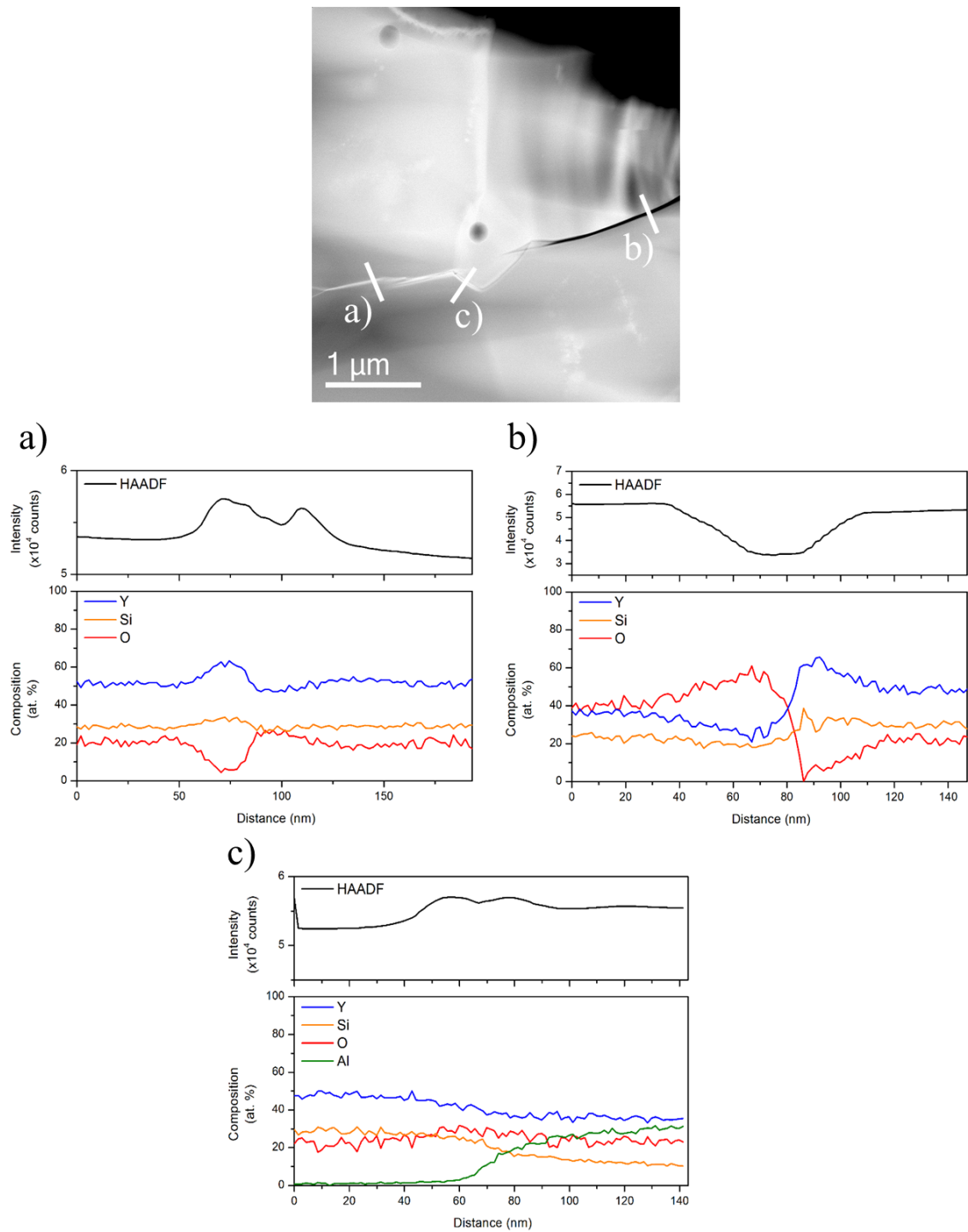


Fig. 4.12 Espectro STEM-EDX que muestra los perfiles elementales de tres diferentes zonas a lo largo de un límite de grano de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente a 1500 °C durante 6 horas.

A continuación, se describe la caracterización microestructural de las muestras obtenidas por SPS. Las micrografías de las muestras de Y_2SiO_5 , a) Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y b) Y_2SiO_5 (liofilizado) se muestran en Fig. 4.13. En primer lugar, se puede observar al igual que ocurría en el caso anterior de sinterización convencional, una distribución homogénea y equiaxiada de granos bien formados con forma poligonal. Se pueden apreciar distintas diferencias con respecto las muestras sinterizadas convencionalmente, como por ejemplo la casi nula porosidad que presentan ambas muestras sinterizadas por Spark Plasma Sintering, pudiéndose afirmar que son muestras completamente densas. Por último, otra gran diferencia importante a destacar es su tamaño medio de grano bastante inferior con respecto al de las anteriores.

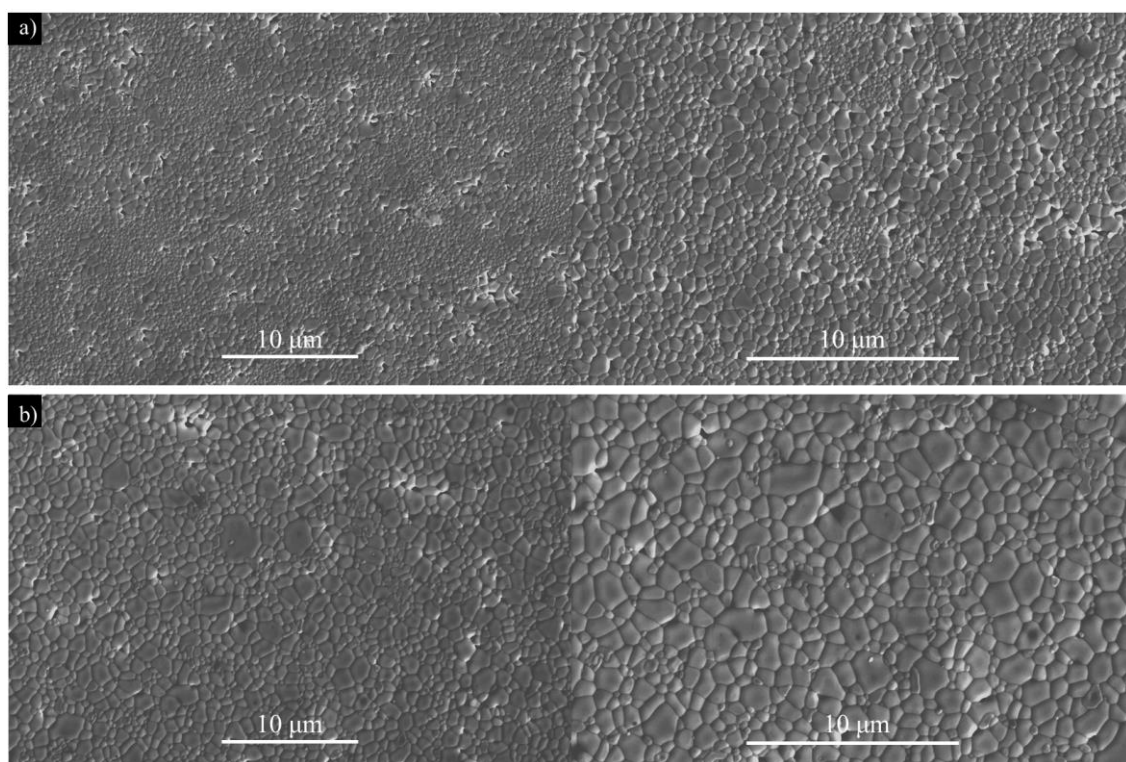


Fig. 4.13 Micrografías SEM de las diferentes muestras de Y_2SiO_5 (a) Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y b) Y_2SiO_5 (liofilizado) sinterizadas por Spark Plasma Sintering (SPS).

Se ha realizado un análisis morfológico de las distribuciones de tamaño \bar{d} , y el factor de forma \bar{F} , de cada una de las diferentes muestras de Y_2SiO_5 sinterizadas por Spark Plasma Sintering (SPS) cuyos resultados se presentan en la Fig. 4.14 y quedan resumidas en la Tabla 4.14 que justifican cuantitativamente lo discutido anteriormente.

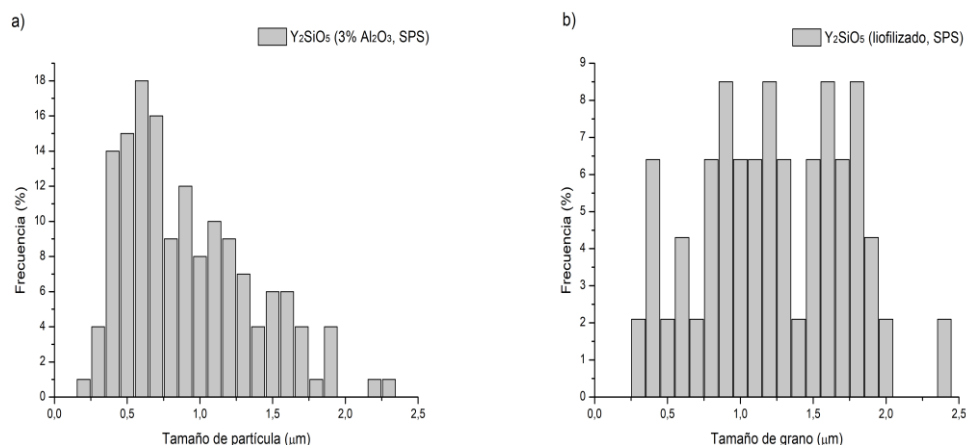


Fig. 4.14 Distribuciones de los tamaños de granos de las muestras a) Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y b) Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS).

Material	$\bar{d}(\mu m)$	\bar{F}
Y_2SiO_5 (3%Al_2O_3, SPS)	$1,0 \pm 0,4$	$0,83 \pm 0,09$
Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS)	$0,9 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,1$

Tabla 4.3 Parámetros morfológicos de las muestras a) Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y b) Y_2SiO_5 (liofilizado) sinterizadas mediante Spark Plasma Sintering (SPS).

Finalmente, para finalizar con esta caracterización microestructural se presentan las micrografías de TEM de la muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS) en la Fig. 4.15. Se observan los granos bien definidos, la presencia de puntos triples (Fig.4.15a) entre los granos, así como regiones defectuosas con dislocaciones (Fig.4.15b), fallas de apilamiento (Fig. 4.15c), etc.

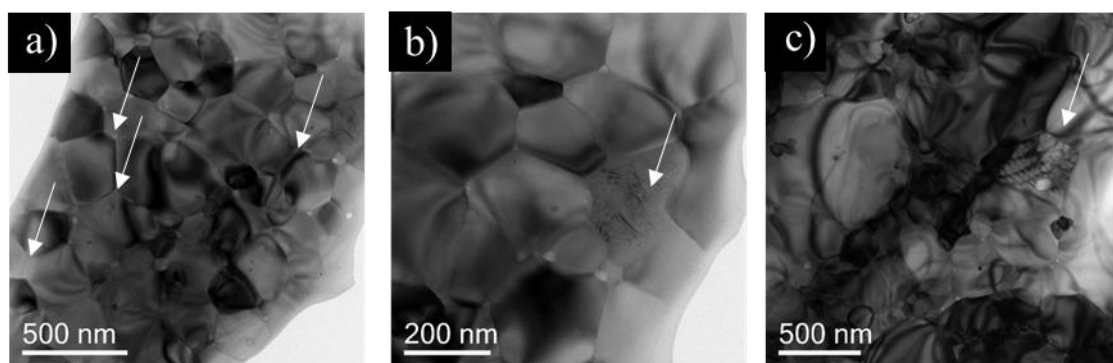


Fig. 4.15 Micrografía TEM de la muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS) donde se observan diferentes defectos tales como puntos triples (a), dislocaciones (b) y fallas de apilamiento (c).

El análisis químico llevado a cabo mediante STEM-EDX que se presenta en la Fig. 4.16 revela que la composición es muy homogénea a lo largo de varios granos como se observa en la Tabla 4.4. También, se observan esporádicamente algunas partículas que contienen Zr, tal y como se muestra en el espectro STEM-EDX (Fig. 4.17) pero presentes en baja concentración como se puede comprobar en la Tabla 4. Estas partículas son impurezas procedentes de la contaminación introducida durante la molienda con bolas de circona.

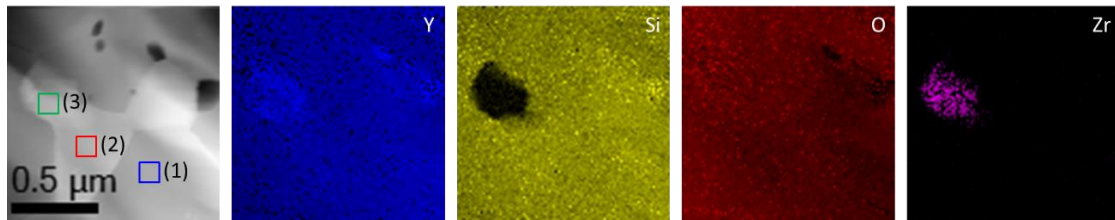


Fig. 4.16 Micrografía de análisis elemental mediante STEM-EDX de la muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS)

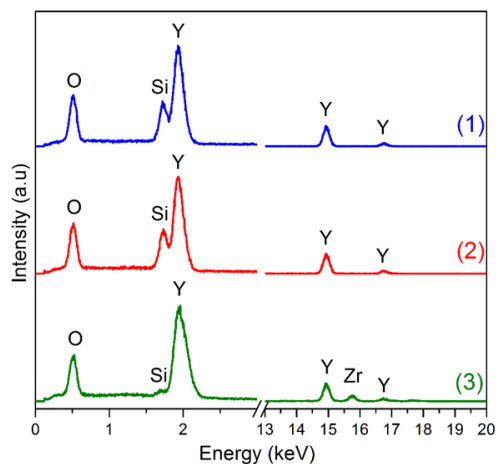


Fig. 4.17 Espectro STEM-EDX de una región granular la muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS).

Área	Composición elemental (at. %)			
	Y	Si	O	Zr
(1)	34.1	21.7	44.2	0.0
(2)	34.0	22.6	43.3	0.1
(3)	38.0	2.0	50.9	9.1

Tabla 4.4 Concentración en at% de una región intragranular de la muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS).

4.3.4 Densidad.

La densidad de las distintas muestras se midió mediante picnometría de Helio en un equipo Ultrapyc 1200e de Quantachrome Instruments. Esta técnica combina el principio

de Arquímedes del desplazamiento de fluidos y la técnica de la expansión de gas según la ley de Boyle. Se basa en aprovechar el radio atómico tan pequeño que presenta He que es capaz de penetrar en los poros abiertos de la muestra permitiendo así determinar el volumen de las mismas con gran precisión. Para la medida de esta propiedad, la muestra se introducía en formas de pequeños paralelepípedos de unos pocos mm en el portamuestras del picnómetro, rellenando al menos un 75 % del volumen del mismo, para así minimizar los errores en las medidas.

Los resultados de la densidad absoluta medidos mediante picnometría de helio de las muestras sólidas policristalinas compactas de Y_2SiO_5 obtenidas por los diferentes métodos de síntesis y sinterización, así como la densidad relativa se muestran en la Tabla 4.5. Hay que indicar en primer lugar, que la densidad relativa se ha calculado con respecto al valor teórico de la densidad $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$ que es $4,44 \text{ g/cm}^3$ [20] y en según lugar, se ha calculado basándose en la suposición que la reacción de síntesis se ha completado al 100% y todo el material obtenido corresponde a $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$. Se observa claramente como la muestras que presentan las densidades más altas corresponden a las sinterizadas mediante Spark Plasma Sintering, tal y como se podía evidenciar en las micrografías de estas muestras donde se observaba una microestructura completamente densa. Con respecto, a las muestras sinterizadas convencionalmente, se observa que las muestras obtenidas mediante síntesis por reacción en estado sólido-líquido, Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2), presentan densidades más altas que la obtenida por la muestra sintetizada por reacción en estado sólido. Esto es gracias a la formación de la fase líquida transitoria debida a los aditivos de sinterización, Al_2O_3 y LiYO_2 , lográndose así densidades más altas. Este hecho es corroborado con lo presentado en la caracterización microestructural.

	Muestra	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{rel}}(\%)$
Sinterización convencional	Y_2SiO_5 (sin aditivo)	3,93	88,5
	Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3)	4,05	91,2
	Y_2SiO_5 (3% LiYO_2)	4,10	92,3
Spark Plasma Sintering (SPS)	Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3)	4,18	94,1
	Y_2SiO_5 (liofilizado)	4,22	95

Tabla 4.5 Densidades absolutas y relativas de las muestras de Y_2SiO_5 obtenidas por los diferentes métodos de síntesis y sinterización.

4.4 Conclusiones.

Hemos utilizado dos métodos para sinterizar polvos de Y_2SiO_5 obtenidos por diferentes métodos de síntesis descritos en el Capítulo 3. Tras su caracterización, los resultados más importantes a destacar son los siguientes:

El análisis de los productos cristalinos revela que las muestras sinterizadas convencionalmente presentan como fase principal el polimorfo de alta temperatura de Y_2SiO_5 , además de una fase secundaria en una proporción pequeña correspondiente a la fase γ - $Y_2Si_2O_7$, como consecuencia de la presencia de SiO_2 remanente tras la síntesis. En el caso de la sinterización por SPS, la única fase producida corresponde a X_2 - Y_2SiO_5 usando los polvos de Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (liofilizado), ya que este proceso es tan rápido que no da lugar a que se produzcan reacciones secundarias que formen fases secundarias.

En las micrografías realizadas por SEM y TEM para la caracterización microestructural de las muestras sinterizadas se observa que las muestras presentan una microestructura con una distribución homogénea y equiaxiada de granos bien formados que presentan una forma poligonal. Las muestras en las que se ha usado un aditivo tienen una porosidad inferior y mayor tamaño de grano. Se obtiene un tamaño medio de grano de $\sim 1,5$ y $2 \mu m$ en las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$), respectivamente, y densidades en torno al 90%. Las micrografías observadas por TEM revelan una fase intergranular en las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) precedente de la fase líquida transitoria formada, así como defectos importantes en la microestructura tales como dislocaciones y fallas de apilamiento.

Con respecto las muestras sinterizadas mediante Spark Plasma Sintering, se obtienen densidades superiores al 95%. También presentan una microestructura con una distribución de grano homogénea y equiaxiada, con un tamaño medio de grano de $\sim 1 \mu m$. Al igual que ocurre en las muestras sinterizadas convencionalmente, se observan defectos en la microestructura de estas muestras correspondientes a dislocaciones y fallas de apilamiento.

4.5 Referencias.

- [1] S.-J.L. Kang, *Sintering: densification, grain growth and microstructure*, Butterworth-Heinemann 2004.
- [2] L. Gao, J. Hong, H. Miyamoto, S. Torre, *Bending strength and microstructure of Al_2O_3 ceramics densified by spark plasma sintering*, Journal of the European Ceramic Society, **20** (2000) 2149-2152.
- [3] X. Chen, K. Khor, S. Chan, L. Yu, *Preparation yttria-stabilized zirconia electrolyte by spark-plasma sintering*, Materials Science and Engineering: A, **341** (2003) 43-48.
- [4] K. Khor, X. Chen, S. Chan, L. Yu, *Microstructure-property modifications in plasma sprayed 20 wt.% yttria stabilized zirconia electrolyte by spark plasma sintering (SPS) technique*, Materials Science and Engineering: A, **366** (2004) 120-126.
- [5] M. Okamoto, Y. Akimune, K. Furuya, M. Hatano, M. Yamanaka, M. Uchiyama, *Phase transition and electrical conductivity of scandia-stabilized zirconia prepared by spark plasma sintering process*, Solid State Ionics, **176** (2005) 675-680.
- [6] U. Anselmi-Tamburini, M. Buscaglia, M. Viviani, M. Bassoli, C. Bottino, V. Buscaglia, P. Nanni, Z.A. Munir, *Solid-state synthesis and spark plasma sintering of submicron $BaY_xZr_{1-x}O_{3-x/2}$ ($x= 0, 0.08$ and 0.16) ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, **26** (2006) 2313-2318.
- [7] T. Xu, P. Wang, P. Fang, Y. Kan, L. Chen, J. Vleugels, O. Van der Biest, J. Van Landuyt, *Phase assembly and microstructure of CeO_2 -doped ZrO_2 ceramics prepared by spark plasma sintering*, Journal of the European Ceramic Society, **25** (2005) 3437-3442.
- [8] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, *Spark plasma sintering of alumina*, Journal of the American Ceramic Society, **85** (2002) 1921-1927.
- [9] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*, Journal of Materials Science, **41** (2006) 763-777.
- [10] Y. Ogura, M. Kondo, T. Morimoto, A. Notomi, T. Sekigawa, *Oxygen permeability of Y_2SiO_5* , Materials transactions, **42** (2001) 1124-1130.
- [11] M. Leskelä, K. Jyrkäs, *Effect of Flux Materials on the Reaction of Y_2O_3 and SiO_2* , Journal of the American Ceramic Society, **70** (1987) C- 160-C- 161.
- [12] M. Aparicio, A. Duran, *Yttrium silicate coatings for oxidation protection of carbon-silicon carbide composites*, Journal of the American Ceramic Society, **83** (2000) 1351-1355.
- [13] Z. Sun, Y. Zhou, M. Li, *Low-temperature synthesis and sintering of γ - $Y_2Si_2O_7$* , Journal of materials research, **21** (2006) 1443-1450.
- [14] Z. Sun, Y. Zhou, M. Li, *Effect of $LiYO_2$ on the synthesis and pressureless sintering of Y_2SiO_5* , Journal of materials research, **23** (2008) 732-736.

- [15] M. Aparicio, R. Moreno, A. Duran, *Colloidal stability and sintering of yttria–silica and yttria–silica–alumina aqueous suspensions*, Journal of the European Ceramic Society, **19** (1999) 1717-1724.
- [16] J. Felsche, *The crystal chemistry of the rare-earth silicates*, Rare earths, Springer 1973, pp. 99-197.
- [17] S.S. Kim, T.H. Sanders, *Thermodynamic modeling of phase diagrams in binary alkali silicate systems*, Journal of the American Ceramic Society, **74** (1991) 1833-1840.
- [18] S.H. Hong, D.Y. Kim, *Effect of liquid content on the abnormal grain growth of alumina*, Journal of the American Ceramic Society, **84** (2001) 1597-1600.
- [19] J.H. Ahn, J.H. Lee, S.H. Hong, N.M. Hwang, D.Y. Kim, *Effect of the Liquid-Forming Additive Content on the Kinetics of Abnormal Grain Growth in Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, **86** (2003) 1421-1423.
- [20] B. Maksimov, V. Ilyukhin, Y.A. Kharitonov, N. Belov, *The crystal structure of $Y_2O_3.SiO_2=Y_2SiO_5$ yttrium oxorthosilicate The dual function of yttrium*, Kristallografiya, **15** (1970) 926-932.

Capítulo 5 Comportamiento mecánico y térmico a alta temperatura

Capítulo 5 Comportamiento mecánico y térmico a alta temperatura

5.1 Introducción	73
5.2 Antecedentes.	78
5.3 Materiales	81
5.4 Procedimiento experimental.....	81
5.4.1 Ensayos de compresión a velocidad constante.	81
5.4.2 Ensayos de fluencia.	82
5.4.3 Medida de la conductividad térmica.....	83
5.5 Resultados y discusión.....	85
5.5.1 Ensayos de compresión a velocidad constante.	85
5.5.2 Ensayos de fluencia.	98
5.5.3 Medida de la conductividad térmica.....	111
5.6 Conclusiones.....	114
5.7 Referencias	115

5.1 Introducción

Como se ha explicado en capítulos anteriores, los silicatos de tierras raras tienen interés como recubrimiento de cerámicas estructurales, especialmente en los llamados recubrimientos de barrera ambiental (EBCs) debido a su baja densidad, alto punto de fusión, baja permeabilidad de oxígeno y estabilidad en presencia de vapor de agua, que les confieren buena resistencia a la recesión, así como coeficientes de dilatación térmica compatibles con muchos cerámicos estructurales basados en silicio (SiC , Si_3N_4), etc. Sin embargo, no existen apenas trabajos relativos a las propiedades mecánicas de estos materiales a alta temperatura, entre otras razones por la dificultad de obtener un material sinterizado con una densidad y pureza aceptables en forma de monolito. En este capítulo se estudian las propiedades termomecánicas a alta temperatura del Y_2SiO_5 como composición arquetípica de esta familia de materiales.

Por ello, una vez obtenido este material por diferentes métodos (Capítulos 3 y 4), se ha realizado una caracterización termomecánica y térmica a alta temperatura del mismo obtenido por los diferentes métodos de síntesis y sinterización; para así determinar las propiedades de este material que resultan esenciales para evaluar su comportamiento a largo plazo y su vida útil para su aplicación como recubrimiento de barrera ambiental. Además, se ha estudiado la influencia de estas propiedades del material con respecto su ruta de procesado ya que, según esta última, el material presentará una estructura y microestructura diferente que le conferirá unas propiedades diferentes, siguiendo así el paradigma clásico en el estudio de materiales.

Este capítulo consta principalmente de dos partes. La primera consiste en un estudio del comportamiento mecánico de diferentes muestras del material Y_2SiO_5 obtenidas por diferentes métodos de síntesis y sinterización, evaluando su resistencia a la compresión y termofluencia en compresión a altas temperaturas. En una primera fase se realizaron ensayos de compresión a velocidad de traviesa constante, a temperaturas entre 1200 y 1400 °C en aire. El estudio de las curvas de tensión aplicada en función de la deformación nos permite determinar el rango de carga más apropiado para el estudio de termofluencia, de forma que las velocidades de formación en estos últimos se encuentren entre 10^{-7} - 10^{-4} s⁻¹, rango en el que el dispositivo experimental utilizado es capaz de medir. Este rango de cargas se estableció en 20 – 60 MPa, para temperaturas entre 1300 y 1400 °C. En la segunda fase de este estudio se realizaron experimentos de medida de la velocidad de deformación a carga constante a alta temperatura, ensayos de termofluencia, con el objetivo de determinar los parámetros fenomenológicos que determinan la Ecuación de estado de fluencia del material e identificar los mecanismos microscópicos que dominan la deformación plástica.

En un ensayo típico de termofluencia se representa la deformación instantánea en función del tiempo en una curva en la que generalmente se pueden observar tres etapas diferenciadas como se muestra en la Fig. 5.1. La aplicación inicial de la carga resulta primero en una deformación instantánea de naturaleza elástica tal y como predice la ley de Hooke. A continuación, el material deforma con una velocidad de deformación relativamente alta que disminuye rápidamente con el tiempo; este régimen se denomina fluencia transitoria, primaria o de tipo I y depende del material. Tras esta etapa transitoria, la deformación alcanza un estado estacionario, caracterizado por una velocidad de deformación constante. En este régimen, denominado de fluencia estacionaria, secundaria

o de tipo II, la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}$ es constante y depende la de temperatura de ensayo T y de la carga aplicada σ como indica en la Ecuación de Mukherjee-Bird-Dorn [1]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{AD_0Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n e^{-Q/RT} \quad (5.1)$$

Donde n es el exponente de tensiones, Q es la energía de activación para fluencia y $R=8,314$ J/Kmol es la constante de gases ideales. El resto de parámetros son característicos del material como G , módulo de cizalla, o de su microestructura como d , tamaño de grano y b que es el módulo del vector de Burgers. Por último, la tercera etapa del proceso de fluencia corresponde a un aumento rápido de la velocidad de deformación como consecuencia de la nucleación y coalescencia de cavidades que, ocasionalmente, termina con la rotura de las muestras; este régimen se denomina fluencia terciaria o de tipo III.

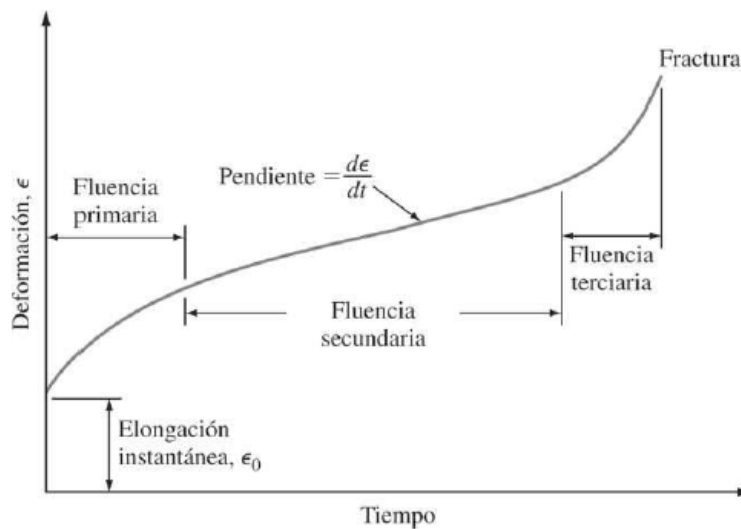


Fig. 5.1 Curva típica de un ensayo de fluencia. La curva representa la deformación del material a temperatura y carga constante[2].

Para la determinación de los parámetros de fluencia estacionaria existen dos métodos básicos: el que se llamará método convencional, y el método diferencial. En el primer método, se realiza una serie de experimentos sobre un conjunto de muestras idealmente idénticas, en los que una variable se modifica entre un ensayo y otro mientras las demás se mantienen constantes y, posteriormente, se comparan los distintos ensayos. Por ejemplo, si se quisiera determinar el exponente de tensión n , se realizarían un conjunto de ensayos isotermos en los que se variaría la carga en el caso de ensayos a carga

constante. Una vez determinada la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}$ para cada tensión aplicada σ , se representan estos valores en una gráfica logarítmica para ambas variables y se obtiene el exponente de tensión como la pendiente de la recta de mejor ajuste a temperatura constante:

$$n = \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \sigma} \right|_{T,d} \quad (5.2)$$

Del mismo modo, para determinar la energía de activación Q se realizarían una serie de ensayos a diferentes temperaturas, aplicando en cada uno de ellos la misma carga. El valor de la pendiente de la recta de mejor ajuste de la gráfica $\log \dot{\epsilon} - (1/T)$ a carga constante es proporcional al valor de la energía de activación Q .

$$Q = -R \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial 1/T} \right|_{\sigma,d} \quad (5.3)$$

El segundo método, que es el que se ha seguido en este trabajo, es el método diferencial. En este método, se ha alterado una sola variable del ensayo durante la deformación estacionaria de la muestra y se han dejado constantes las demás. La comparación de las velocidades de deformación en el estado estacionario producidas en cada cambio de la variable permite obtener el parámetro de fluencia correspondiente. Teniendo en cuenta la dependencia reflejada en la Ecuación (5.1), para la determinación del exponente de tensiones n se realiza un ensayo sobre una muestra a una temperatura T , constante durante todo el ensayo, y se aplica una carga que produce una tensión σ_1 . Tras alcanzar el estado estacionario definido por una velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_1$, se aplica otra tensión σ_2 . Se alcanzará de esta forma un nuevo estado estacionario con una velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_2$. De los valores de velocidad de deformación obtenidos a ambas cargas, se puede determinar el exponente de tensión como:

$$n = \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \sigma} \right|_{T,d} \approx \frac{\ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1} \right)}{\ln \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)} \quad (5.4)$$

Al extrapolar el valor de la deformación en el momento del salto, se asegura que el exponente n se ha determinado en condiciones de microestructura constante, lo que a menudo resulta importante en estudios en los que se alcanzan deformaciones muy altas, o en los que produce un crecimiento apreciable del tamaño de grano.

Para la determinación de la energía de activación de la fluencia Q mediante el método diferencial, se opera de igual manera que en el caso anterior pero esta vez la variable que se modifica es la temperatura del ensayo durante el estado estacionario de deformación de la muestra, mientras los demás parámetros se mantienen constantes.

$$Q = -R \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right|_{\sigma, d} \approx -R \frac{\ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (5.5)$$

También hay que señalar en la determinación del parámetro de energía de activación de la fluencia Q que, debido a la velocidad de calentamiento o enfriamiento limitados por el dispositivo experimental, los cambios de temperatura requieren un tiempo de espera hasta alcanzar la temperatura deseada. Por ello, para evitar en la medida de lo posible la modificación de la microestructura del material, es necesario descargar la carga aplicada cuando se procede al cambio de temperatura y restablecerla cuando el sistema alcanza el equilibrio térmico y la temperatura se mantiene constante (tras ~ 2 horas). De esta forma, además, se evita que las dilataciones o contracciones térmicas del resto de elementos del dispositivo experimental que se producen al cambiar la temperatura afecten a la muestra.

Las ventajas que presenta este método diferencial con respecto al convencional son principalmente dos: en primer lugar, el método convencional precisa de un número considerable de muestras para cada ensayo que sean reproducibles y fabricadas en las mismas condiciones, y el método diferencial tiene en cuenta la posible evolución de la microestructura durante el experimento, ya que el cambio de parámetros de deformación se realiza con la suficiente rapidez como para que el crecimiento de grano antes y después del cambio se pueda despreciar.

Finalmente, un estudio de estas características no estaría completo sin un exhaustivo estudio de la microestructura del material tras los experimentos, de forma que se comparan parámetros como el tamaño y la forma de los granos y la presencia o ausencia de dislocaciones antes y después de la deformación.

La segunda parte se centró en la determinación de la conductividad térmica a alta temperatura del Y_2SiO_5 , a partir de la medida experimental de la difusividad térmica. La conductividad térmica describe la difusividad del flujo de calor mediante vibraciones atómicas (fonones) y la conducción de electrones libres. En el caso de los materiales dieléctricos como el que se considera, la densidad de electrones libres es prácticamente

nula (por ello, los materiales cerámicos generalmente presentan una mala conductividad térmica). El término de la conductividad térmica debida a los fonones depende del recorrido libre medio de éstos y por tanto, presenta una dependencia con la densidad de defectos[3-5]. En particular, la densidad de juntas de grano y, por tanto, el tamaño de grano, es un factor determinante[6, 7].

5.2 Antecedentes.

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo de este Capítulo es la evaluación de las propiedades mecánicas y térmicas a alta temperatura de un material denso y compacto de Y_2SiO_5 obtenido por diferentes métodos de síntesis y sinterización, para así estudiar la influencia de la ruta de procesado en dichas propiedades. Se pueden encontrar diversos tipos de trabajos de investigación previos sobre propiedades mecánicas y térmicas de silicatos de tierras raras realizados por Wang *et al.*[8-11]. A continuación, se presenta un breve resumen sobre estos diferentes trabajos realizados. Existen algunos trabajos en los que solamente se basan en el estudio de las propiedades mecánicas, entre ellos, se presenta uno sobre mecanismos de deformación plástica de $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [12] desde temperatura ambiente a alta temperatura. En dicho estudio, investigaron los mecanismos de tolerancia al daño y posible plasticidad de un material denso de $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sintetizado mediante el método de sinterización por reacción *in situ* y prensado en caliente. La deformación del material se llevó a cabo mediante ensayos de nanoindentación combinados con microscopía electrónica de transmisión (TEM, en sus siglas en inglés). Este ensayo reveló que los principales mecanismos de deformación plástica de este material son controlados por fenómenos de deslizamiento en la frontera de grano, así como por el movimiento de dislocaciones a través de las mismas o incluso dentro del mismo grano. Posteriormente, realizaron otro estudio similar de mecanismos de deformación plástica a temperatura ambiente, en concreto, al estudio de los mecanismos de deformación plástica a temperatura ambiente de $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [13]. Al igual que en el estudio mencionado anteriormente, se deformó una muestra pura y densa de este material a través de ensayos de nanoindentación combinados con TEM. En ellos, observaron defectos tales como maclas, dislocaciones y bandas de deslizamientos responsables de la deformación plástica de este material.

Existen estudios teóricos combinados con experimentales sobre el comportamiento termomecánico y térmico de algunos ortosilicatos de tierras raras RE_2SiO_5 [14] para

aplicaciones de recubrimientos de barrera ambiental. En el mismo, se estudiaron propiedades mecánicas desde temperatura ambiente hasta alta temperatura tales como el módulo de Young, entre otras, así como la conductividad térmica sobre materiales densos y compactos fabricados mediante sinterización *in situ* por prensado en caliente. Los resultados obtenidos reflejaron una buena correlación entre los valores teóricos calculados y los experimentales. Las propiedades mecánicas de estos ortosilicatos están directamente relacionadas con el radio iónico del elemento de tierra rara RE^{3+} . Con respecto la conductividad térmica, estos resultados indicaron una pobre contribución de dicho parámetro del radio iónico RE^{3+} en dicha propiedad. Todos estos ortosilicatos mostraron una muy baja conductividad térmica, lo que los hacen interesantes como materiales de recubrimiento de barrera térmica y/o ambiental. También existe otro trabajo similar sobre disilicatos densos de tierras raras tales como γ - $Y_2Si_2O_7$, β - $Y_2Si_2O_7$, β - $Yb_2Si_2O_7$ y β - $Lu_2Si_2O_7$ [15] para su aplicación como recubrimientos de barrera ambiental. Este estudio demostró también la baja conductividad térmica que estos disilicatos presentan, así como una buena correlación entre los valores teóricos calculados con respecto los obtenidos experimentalmente.

Además de estudios combinados teórico-experimentales, realizaron varios estudios sobre la evaluación de algunas propiedades térmicas y mecánicas de materiales densos y compactos de Lu_2SiO_5 [16] y β - Lu_2SiO_7 [8] sintetizados mediante el método de sinterización *in situ* por prensado en caliente. Dichas propiedades mecánicas eran tales como el módulo de Young, tenacidad frente a fractura, dureza Vickers y resistencia frente a la flexión entre otras, así como su coeficiente de expansión térmica en lo que respecta a las propiedades térmicas. Estos materiales mostraban excelentes propiedades mecánicas, así como coeficiente de expansión térmica adecuado para su aplicación como recubrimientos de barrera ambiental, haciéndolos prometedores candidatos para dicha aplicación.

Con respecto al material de este trabajo, Y_2SiO_5 , existe un trabajo de estos autores sobre el estudio de la influencia del método de sinterización, reacción *in situ* y directa, así como el efecto de la temperatura empleada en la sinterización sobre la conductividad térmica a temperaturas entre 25-300 °C y la resistencia frente a compresión a temperatura ambiente de una muestra porosa de Y_2SiO_5 sintetizada mediante el método de foam gel casting [17-19]. En este estudio se encontró que las muestras sinterizadas mediante reacción *in situ* y a temperaturas más altas presentaban, de forma general, unas propiedades mejoradas con

respecto a la sinterización directa, debido principalmente a la microestructura que presentaban las muestras sinterizadas por este método. Con respecto a la resistencia a compresión, las muestras obtenidas a la temperatura más alta por sinterización *in situ* presentaban una densidad más alta, lo que permitía una mayor resistencia a la compresión. Además, esta muestra poseía una microestructura basada en microporos, lo que le confería una baja conductividad térmica con respecto al otro método.

Sí existen estudios combinados de propiedades mecánicas y térmicas como el que se quiere realizar en este trabajo, que se basan en la evaluación de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente, y térmicas desde temperatura ambiente hasta alta temperatura de un material denso de Y_2SiO_5 realizado por Sun *et al.* [20]. En estos trabajos, se evaluaron el módulo elástico, la dureza, la resistencia y tenacidad a la fractura a temperatura ambiente de un material puro, denso y compacto de Y_2SiO_5 sintetizado por reacción en estado sólido-líquido. Los resultados de estos ensayos determinaron que este material presenta un bajo módulo de Young y de cizalladura, así como una baja dureza, que lo hacía un material mecanizable idóneo. Además, un estudio de caracterización mediante TEM de este material tras los ensayos, reveló un número considerable de microfisuras, fallas de apilamiento y maclas a lo largo de planos atómicos débilmente enlazados, lo que permitía dispersar la energía de tensión a través de estos defectos, confiriendo una buena ductilidad a este material. Con respecto a las propiedades térmicas, se evaluaron propiedades térmicas a alta temperatura tales como la capacidad calorífica, el coeficiente de expansión térmica y la conductividad térmica. Al igual que ocurría como en los estudios de estas propiedades mencionados anteriormente, este material Y_2SiO_5 al igual que todos los silicatos de tierras raras, presenta una baja conductividad térmica, haciendo de este material un candidato prometedor como recubrimiento de barrera ambiental.

Como se ha podido comprobar, en estos últimos trabajos sobre el material de interés de este trabajo, Y_2SiO_5 , no se han realizado estudios sobre la influencia de la ruta de procesado sobre las propiedades termomecánicas y térmicas a alta temperatura como los que se quiere realizar en este trabajo de un material denso y compacto de Y_2SiO_5 para su aplicación como recubrimiento de barrera ambiental térmica.

Y por tanto, no existe hasta ahora información fundamental sobre las propiedades mecánicas y térmicas a alta temperatura de un material denso de Y_2SiO_5 y el estudio de

la influencia de diferentes rutas de procesamiento sobre dichas propiedades que es el objetivo de este trabajo.

5.3 Materiales.

Las muestras del material Y_2SiO_5 a los que se les ha realizado estos ensayos para evaluar sus propiedades mecánicas y térmicas a alta temperatura son aquellos obtenidos por los diferentes métodos de síntesis y sinterización descritos en los Capítulos 3 y 4, es decir, Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) sinterizados convencionalmente; y Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (liofilizado) sinterizados mediante Spark Plasma Sintering (SPS), a partir de ahora denominados Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS).

La preparación de las muestras para el estudio de la resistencia a compresión se realizó mediante el corte de las mismas en forma de paralelepípedo de dimensiones nominales de aproximadamente $(3 \times 3 \times 5) \text{ mm}^3$. Los cortes se realizaron con una cortadora de baja velocidad con un disco de cobre con el borde adiamantado. Una vez cortadas las muestras en la forma deseada, se rectificaron para obtener las caras planoparalelas y así asegurar que la carga se aplica correctamente y de forma uniforme y homogénea sobre las caras de la muestra.

La preparación de las muestras para el estudio de la conductividad térmica a partir de la difusividad térmica se realizó mediante el corte de las mismas en forma de paralelepípedo de base cuadrada $(10 \times 10 \times 3) \text{ mm}^3$, usando el mismo procedimiento que en el caso de las muestras destinadas a ensayos mecánicos.

5.4 Procedimiento experimental.

5.4.1 Ensayos de compresión a velocidad constante.

Los ensayos de compresión a velocidad de travesía constante se han realizado en aire, a temperaturas de 1200, 1250, 1300, 1350 y 1400 °C para todas las muestras obtenidas. Para ello, se ha utilizado un horno con resistencias de $MoSi_2$ acoplado a la máquina universal de ensayos de compresión EM1/50/FR (Microtest, Madrid) con pistones cilíndricos de Al_2O_3 policristalino de alta pureza de 25 mm de diámetro y 400 mm de altura, mediante los que se aplica la carga. Un termopar tipo S (Pt-Pt/10% Rh) situado junto a la muestra permite medir en todo momento la temperatura real del experimento. La velocidad de calentamiento hasta la temperatura deseada en cada ensayo se llevó a cabo a 10 °C/min y, una vez alcanzada dicha temperatura, se dejó estabilizar el sistema

~ 2 horas antes de comenzar el ensayo. Durante el calentamiento inicial, se aplicó una pequeña carga de contacto de ~20 N (equivalente a una tensión de 0,025 MPa, muy inferior a la tensión máxima (<10%) y se programó el controlador de la máquina de ensayos para que esta se mantuviera constante. De esta forma se evitó que la carga aplicada sobre la muestra aumentara progresivamente al dilatarse los pistones.

Todos los ensayos se realizaron con una velocidad constante de desplazamiento de la travesa de 1µm/min, que se corresponde con una velocidad de deformación inicial de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para el tamaño de las muestras estudiado. El pistón superior fijo está conectado a una célula de carga que mide de la fuerza F necesaria para mantener la velocidad de travesía. El desplazamiento se detuvo al detectarse la fractura de la muestra o tras alcanzarse un ~20% de deformación nominal, para facilitar la posterior observación de la microestructura tras la deformación.

En estos experimentos se registra la fuerza sobre la muestra F y la altura instantánea de la muestra l en función del tiempo. A partir de estas magnitudes se determinan la tensión σ y deformación ε ingenieriles teniendo en cuenta que la altura y la sección transversal iniciales de la muestra son l_0 y S_0 respectivamente, como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$\varepsilon = -\frac{\Delta l(t)}{l_0} = \frac{l(t)-l_0}{l_0} \quad (5.6)$$

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (5.7)$$

5.4.2 Ensayos de fluencia.

Los ensayos de compresión a carga constante a alta temperatura (termofluencia en compresión) se han llevado a cabo en aire a temperaturas de 1300, 1325, 1350, 1375 y 1400 °C y cargas nominales entre 20-60 MPa para los diferentes materiales de Y_2SiO_5 estudiados. Estos ensayos se han realizado en una máquina M/SCM-2-FP (Microtest, Madrid) en la que la carga es aplicada mediante una palanca acoplada al pistón superior, mientras que el pistón inferior se desplaza para que la carga se mantenga constante durante el experimento. Los pistones cilíndricos empleados son de Al_2O_3 policristalina de alta pureza de 25 mm de diámetro y 500 mm de altura. Al igual que ocurría en los ensayos de compresión, las altas temperaturas en los ensayos de fluencia se llevaron a

cabo en un horno con resistencias de MoSi_2 acoplado a la máquina de fluencia y para medir la temperatura real se utilizó también un termopar tipo S (Pt-Pt/10% Rh). El procedimiento del calentamiento inicial se llevó a cabo en las mismas condiciones que en los ensayos de compresión cambiando únicamente la carga de contacto pequeña equivalente a una tensión de 0,010 MPa. Los ensayos se detuvieron cuando la deformación plástica de las muestras fue aproximadamente del 60%.

Para la determinación del exponente de tensión n se han realizado cambios de carga de ± 10 MPa para las muestras sinterizadas convencionalmente Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) y de ± 5 MPa para las muestras sinterizadas por Spark Plasma Sintering Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS). En el caso de la determinación de la energía de activación Q se han realizado saltos de temperatura de ± 50 °C.

En este experimento se registra la altura instantánea de la muestra $l(t)$ mediante un sistema extensométrico y a partir de esta se determina la deformación primero y la velocidad de deformación después usando las ecuaciones:

$$\varepsilon(t) = \ln \frac{l_0}{l(t)} \quad (5.8)$$

$$\dot{\varepsilon}(t) = \frac{d\varepsilon}{dt} \cong -\frac{1}{l(t)} \frac{\Delta l(t)}{\Delta t} \quad (5.9)$$

5.4.3 Medida de la conductividad térmica.

La difusividad térmica de los materiales se ha medido con un equipo Laser Flash LFA 1600 (Linseis). El procedimiento de esta técnica[21, 22] consiste básicamente en colocar la muestra dentro de un horno a la temperatura a la que se desee hacer la medida, y su fundamento se basa en la irradiación por parte del sistema mediante la emisión de pulsos de energía térmica programada (láser) sobre una cara de la muestra lo que produce un aumento homogéneo de la temperatura de la misma y la radiación infrarroja (IR) emitida se mide en la cara opuesta de la muestra con un detector de alta velocidad (Fig. 5.2). La difusividad térmica de la muestra $\alpha(T)$ se calcula a partir del espesor de la muestra L (cm), y del tiempo transcurrido $t_{1/2}$ desde el momento en el que el pulso se emite hasta el momento que la temperatura de la cara opuesta alcanza la mitad de su valor máximo:

$$\alpha(T) = \frac{0.1388L^2}{t_{1/2}} \quad (5.10)$$

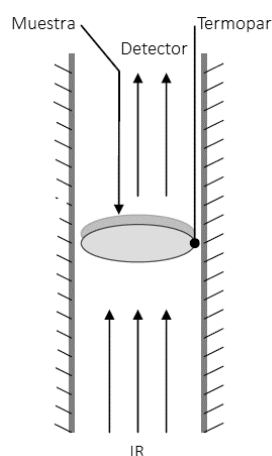


Fig. 5.2 Esquema del fundamento de medida de la difusividad térmica.

Se ha trabajado en vacío (10^{-5} mbar). Previamente a la medida, las muestras se cubren con spray de grafito para obtener una uniforme y homogénea absorción del pulso de energía. Se ha medido la difusividad del material cerámico Y_2SiO_5 obtenidos por distintos métodos de síntesis y sinterización en el rango desde temperatura ambiente hasta 1400 °C. Se han realizado tres medidas a cada una de las temperaturas para cada caso.

A partir de estas medidas de la difusividad térmica $\alpha(T)$ se obtiene la conductividad térmica $k(T)$ a partir de la siguiente expresión:

$$k(T) = \alpha(T)C_p(T)\rho \quad (5.11)$$

donde ρ es la densidad, que se considera constante (Tabla 5.1), y $c_p(T)$ el calor específico de cada muestra.

Muestra	ρ (g/cm ³)
Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3)	4,05
Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$)	4,10
Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS)	4,18
Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS)	4,22

Tabla 5.1 Densidades de las diferentes muestras de Y_2SiO_5 utilizadas para el cálculo de la conductividad térmica.

Con respecto al calor específico, se ha utilizado el mismo valor para todas las muestras. Para temperatura ambiente, se ha tomado un valor de $0,45 \pm 0,01 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [23, 24] mientras que para el rango de alta temperatura (1250-1700K) se ha tomado un valor constante de $0,69 \pm 0,01 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ya que para el Y_2SiO_5 la temperatura de Debye es $T_D = 580 \text{ K}$ [25]. El valor de la capacidad calorífica del material Y_2SiO_5 se ha determinado a partir de la ley de Dulong y Petit, que dice que $C_v = nRT$ siendo n la densidad atómica o número de moles por gramo de sustancia, R la constante de los gases y T la temperatura [26]. Hay que indicar además que se está considerando que $C_p = C_v$, lo que es cierto en el caso de sólidos, ya que los cambios de volumen en los sólidos en condiciones ordinarias son tan pequeños que el trabajo necesario para este cambio de volumen es despreciable, haciendo que sea posible esta consideración.

5.5 Resultados y discusión.

5.5.1 Ensayos de compresión a velocidad constante.

En la Fig. 5.3 se muestran las curvas de tensión-deformación ingenieril para las diferentes muestras de Y_2SiO_5 realizadas a una velocidad de deformación inicial de $3.2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y a temperaturas desde 1200 hasta 1400 °C (en intervalos de 50 °C) en el caso de las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sinterizadas convencionalmente; y a temperaturas desde 1200 hasta 1350 °C (intervalos de 50 °C) para el caso de las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS). La primera gráfica corresponde a las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2). Se puede observar en primer lugar que ambos materiales presentan un comportamiento bastante similar, aunque con ligeras variaciones en la tensión máxima posiblemente debidas a diferencias en la porosidad o el tamaño de grano de las muestras resultantes tras su proceso de fabricación. Además, se puede evidenciar la transición de un comportamiento frágil a uno dúctil además de una disminución de la resistencia mecánica conforme aumenta la temperatura del ensayo.

A 1200 °C ambos materiales presentan una ruptura catastrófica tras una leve deformación plástica y una tensión máxima de aproximadamente 250 MPa. Esto es debido a que la velocidad de traviesa aplicada en este ensayo es mayor que la correspondiente para que los mecanismos de deformación plástica puedan eliminar las tensiones generadas, produciéndose microfisuras que, junto con las imperfecciones y defectos tales como

poros, límites de grano y dislocaciones presentes en el material de partida, provocan la fractura del material como resultado final.

A 1250 °C, se aprecia una zona de ablandamiento en el que σ disminuye gradualmente con respecto ϵ . Sin embargo, no se presenta fractura macroscópica, ya que en este caso, se produce un régimen de deformación en el que los mecanismos de deformación plástica pueden disipar las tensiones producidas, sin que llegue a producirse dicha fractura del material.

A partir de 1300 °C, aparecen los estados estacionarios de deformación plástica en los que la tensión va aumentando ligeramente conforme lo hace la deformación. Se aprecia que ambos materiales presentan una alta ductilidad, alcanzándose grandes deformaciones sin fractura macroscópica (los ensayos se detuvieron voluntariamente a $\epsilon \sim 20\%$ para facilitar la posterior observación de la microestructura). A estas temperaturas, se comienzan a producir distintos fenómenos tales como un efecto del aumento de la difusividad con la temperatura, que provoca la aparición de otros mecanismos de deformación, que se indicarán posteriormente, que son lo suficientemente rápidos (a la velocidad de traviesa constante aplicada) para disipar totalmente las tensiones generadas durante la deformación.

Por lo que, se puede concluir tras dichas observaciones que la temperatura de transición frágil-dúctil se produce a partir de 1250°C, dicho valor coincide con el valor obtenido para este mismo material Y_2SiO_5 , en un estudio teórico-experimental de las principales propiedades termomecánicas de ortosilicatos de tierras raras para su aplicación como recubrimientos de barrera ambiental [14].

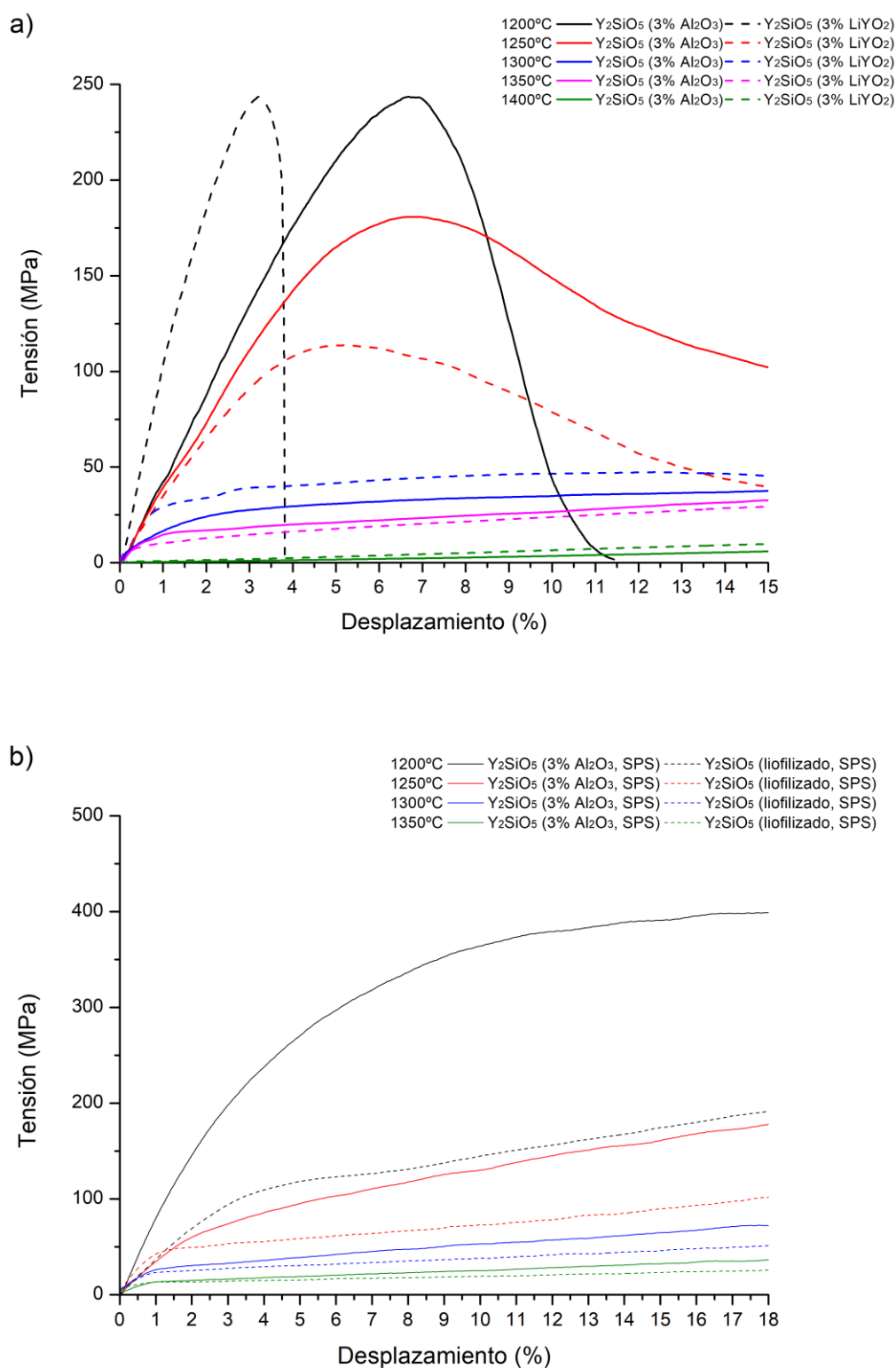


Fig. 5.3 Curvas de σ - ϵ ingenieriles de los ensayos de compresión a distintas temperaturas para las muestras del material Y₂SiO₅ cuya principal diferencia y más importante es su tamaño de grano a) Y₂SiO₅ (3% Al₂O₃) y Y₂SiO₅ (3% LiYO₂) sinterizados convencionalmente y b) Y₂SiO₅ (3% Al₂O₃, SPS) y Y₂SiO₅ (liofilizado, SPS).

La segunda gráfica de la Fig. 5.3 compara los resultados de las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS). Se puede apreciar también una tendencia bastante similar entre ambos materiales en lo que respecta a la forma de la curva. Las tensiones alcanzadas en el material Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) son superiores que las de Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS), debido al mayor tamaño de grano que presentan en cada ensayo las primeras, como se observará en el estudio microestructural posterior de estas muestras. Además, ambos materiales presentan un comportamiento superplástico, caracterizado por alcanzar grandes deformaciones plásticas a alta temperatura mediante un mecanismo de deslizamiento de juntas de grano[27].

La Fig. 5.4 muestra un ejemplo del aspecto macroscópico de las muestras tras un ensayo de deformación a velocidad de compresión constante hasta $\sim 20\%$ de deformación con respecto su longitud inicial. Dicha deformación es relativamente homogénea, salvo por un ligero abarillamiento debido a la fricción con los pistones.

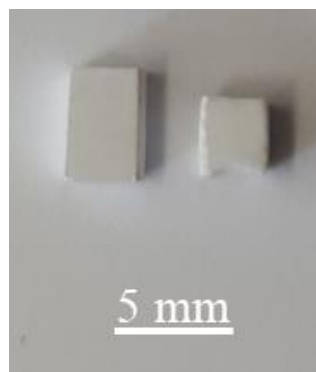


Fig. 5.4 Aspecto macroscópico de las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente inicial (izquierda) y después un ensayo de deformación a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ con $\varepsilon \sim 20\%$ (derecha).

La Fig. 5.5 muestra las micrografías SEM de la evolución microestructural del material Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizado convencionalmente tras los ensayos de compresión a velocidad de traviesa constante a distintas temperaturas ($1200\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasta $\varepsilon \sim 15\%$ de deformación con respecto su longitud inicial. Se ha incluido en primer lugar la muestra original sin deformar, para que se aprecie con más claridad dicha evolución y así facilitar la comparación. Para observar dicha microestructura en cada muestra, la superficie del material ha sido pulida y revelada térmicamente para apreciar los granos. En general, se puede observar la aparición de granos de mayor tamaño conforme aumenta la temperatura, así como la pérdida de la forma equiaxial de los granos que están deformados y alargados en la dirección de aplicación de la carga. Por último, se puede

apreciar una disminución de la porosidad en la muestra, produciéndose, por tanto, una densificación del material deformado, como consecuencia de dos efectos combinados: la tensión aplicada durante el ensayo y la alta temperatura a la que se realiza el mismo.

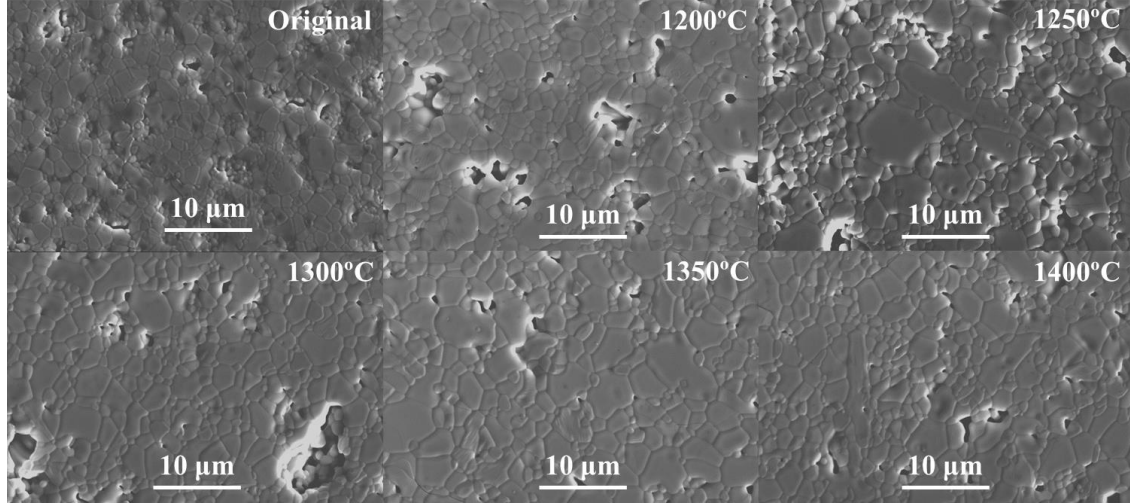


Fig. 5.5 Micrografía SEM de la evolución microestructural de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente sin deformar y deformada tras los ensayos de resistencia en compresión a velocidad constante de deformación de $\dot{\epsilon}_0 = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a distintas temperaturas (1200-1400 °C)

De estas observaciones sobre las características morfológicas de los policristales de Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) tras los ensayos de compresión, se ha realizado un análisis cuantitativo en las distintas condiciones experimentales para confirmar lo descrito anteriormente. Los parámetros analizados han sido el tamaño medio de grano $\bar{d}(\mu\text{m})$, el factor de forma \bar{F} y la densidad $\rho(\%)$. Al igual que se realizó en el capítulo anterior, la determinación de los parámetros morfológicos se ha realizado mediante el análisis de las micrografías obtenidas de SEM con el software ImageJ. Los parámetros considerados más importantes que se han calculado en este caso han sido los siguientes:

Diámetro plano equivalente (D_{planar}): es el diámetro de un círculo con igual área a la sección plana del grano a considerar, es decir,

$$D_{\text{planar}} = \sqrt{\frac{4 \cdot \text{Área}}{\pi}}. \quad (5.12)$$

Factor de forma (F): es un parámetro adimensional que proporciona información cuantitativa sobre la forma de los granos relacionándolo con la circularidad de la sección estudiada, es decir, si su forma es más próxima a la circular, este valor se aproximará más a la unidad.

$$F = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{Área}}{(\text{Perímetro})^2} \quad (5.13)$$

Densidad (ρ): se ha determinado a partir de la siguiente expresión

$$\rho = (1 - \varepsilon) \cdot 100 \quad (5.14)$$

Siendo ε la porosidad observada en la micrografía calculada a partir de

$$\varepsilon = \frac{\text{Área de poros presentes en la micrografía}}{\text{Área total de la micrografía}} \quad (5.15)$$

Los resultados de este análisis cuantitativo se presentan en la Tabla 5.2.

	Temperatura					
	Original	1200 °C	1250 °C	1300 °C	1350 °C	1400 °C
$\bar{d}(\mu\text{m})$	1,4±0,7	2,0±0,9	2,1±0,6	2,3±0,9	2,4±1,3	2,4±1,4
\bar{F}	0,8±0,2	0,78±0,13	0,78±0,10	0,78±0,10	0,77±0,10	0,76±0,10
ρ (%)	96±1	99±1	99±1	99±1	99±1	99±1

Tabla 5.2 Parámetros morfológicos de los policristales del material Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizado convencionalmente tras los ensayos de compresión a diferentes temperaturas (1200-1400 °C) hasta una deformación final de $\varepsilon_{\text{final}}=15\%$.

Las Figuras 5.6 y 5.7 muestran las micrografías de TEM de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) deformada a 1350 °C. A esta temperatura la muestra se encontraba en un régimen de deformación plástica en estado estacionario, es decir, en condiciones de alta ductilidad. En la primera figura se observan los granos muy deformados debido al ensayo realizado (Fig. 5.6a). También se sigue observando la presencia de puntos triples (Fig. 5.6a y 5.6b), en algunos de los cuales aparece una ligera cavitación pero que no llegar a producir fisuras entre los bordes de grano (Fig. 5.6b). También se siguen observando inclusiones esféricas que aparecían en este material tras su fabricación (Fig. 5.6c).

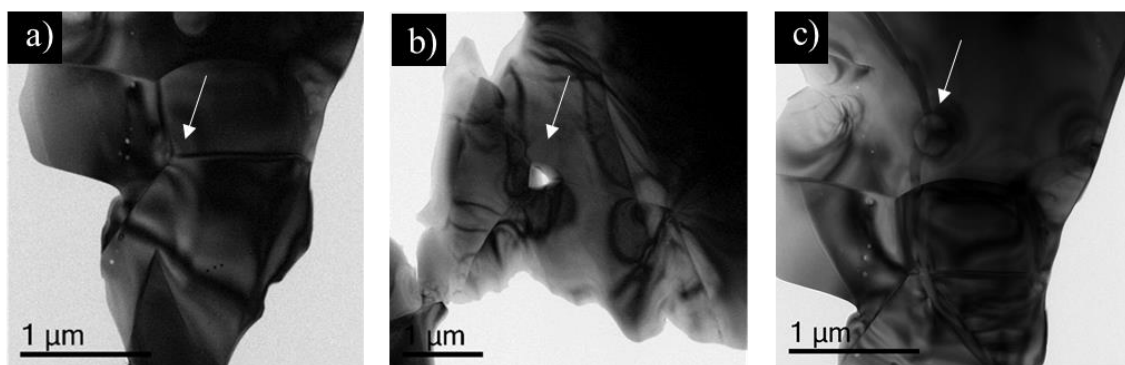


Fig. 5.6 Micrografía TEM de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente y deformada tras un ensayo de compresión a velocidad constante de $\dot{\epsilon}_0=3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 1350 °C.

En la siguiente micrografía de TEM de la Fig. 5.7 se observan los diferentes tipos de defectos (indicados con flechas) que presenta la muestra deformada. En la Fig. 5.7a y 5.7b se aprecian defectos lineales, en este caso, dislocaciones, que corresponden con la formación de fronteras de subgranos y otros defectos planares, asociados a deformación plástica. Además se observan defectos planares correspondiente a una falta de apilamiento considerable (Fig. 5.7c), claramente apreciable donde se observa la discontinuidad abrupta de la estructura cristalina del grano.

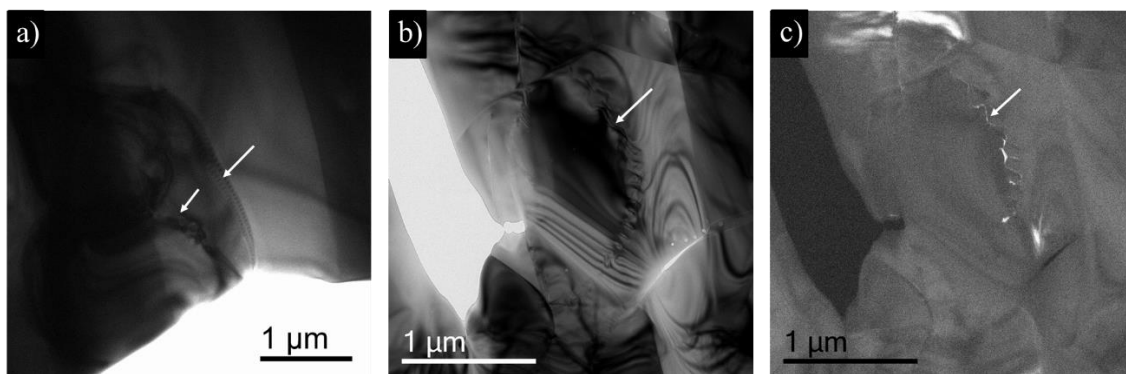


Fig. 5.7 Micrografía TEM de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente y deformada tras un ensayo de compresión a velocidad constante de $\dot{\epsilon}_0=3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 1350 °C.

Por último, se realizó un análisis químico mediante STEM-EDX de varias zonas de la muestra (Fig. 5.8) en el que se observa la homogeneidad composicional elemental de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3), donde se aprecian algunas zonas ricas en Al debido al aditivo Al_2O_3 , sobre todo las correspondientes a las inclusiones esféricas que se observaban en la primera micrografía TEM mostrada al principio (Fig. 4.12).

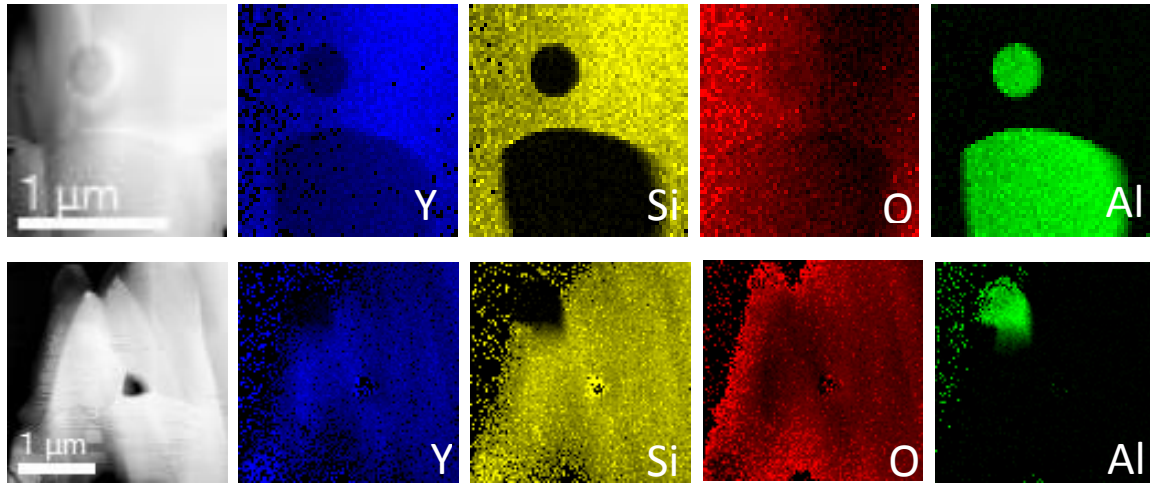


Fig. 5.8 Micrografía de análisis elemental mediante STEM-EDX de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente y deformada tras un ensayo de compresión a velocidad constante de $\dot{\epsilon}_0 = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 1350°C .

La Fig. 5.9 muestra la evolución microestructural de la muestra Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sinterizada convencionalmente tras los ensayos de compresión a una velocidad de travesía constante de $\dot{\epsilon}_0 = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ hasta $\epsilon \sim 15\%$ con respecto la longitud inicial l_0 a diferentes temperaturas (1200 - 1400°C). Se incluye, para facilitar la comparación, una micrografía correspondiente al material sin deformar. Como en el caso anterior, se observan básicamente los mismos cambios en la microestructura que se producen en la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3): crecimiento de grano conforme aumenta la temperatura y disminución de cavidades a lo largo de los bordes de grano, lo que conlleva a una leve densificación del material.

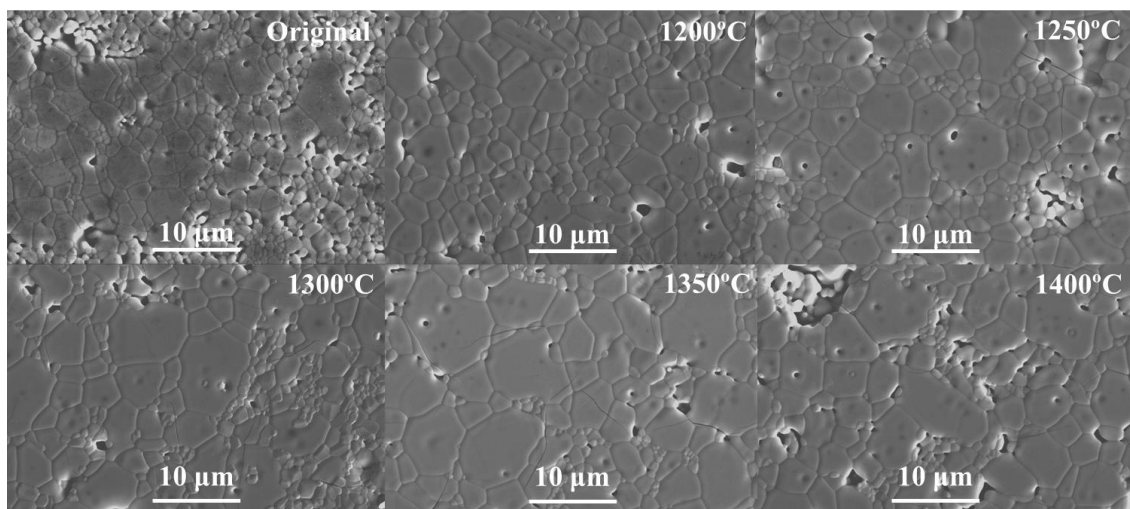


Fig. 5.9 Micrografía SEM de la evolución microestructural de la muestra Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sinterizada convencionalmente sin deformar y deformada tras los ensayos de resistencia en compresión a velocidad constante de deformación de $\dot{\epsilon}_0 = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a distintas temperaturas (1200 - 1400°C)

Los resultados del análisis cuantitativo de los parámetros morfológicos de la muestra Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sometida a ensayo de compresión a distintas temperaturas se muestran en la Tabla 5.3.

	Temperatura					
	Original	1200 °C	1250 °C	1300 °C	1350 °C	1400 °C
$\bar{d}(\mu\text{m})$	2,2 \pm 1,2	2,5 \pm 1,5	2,6 \pm 1,4	2,6 \pm 1,2	3,6 \pm 2,2	3,6 \pm 1,8
\bar{F}	0,79 \pm 0,08	0,80 \pm 0,09	0,80 \pm 0,08	0,78 \pm 0,10	0,80 \pm 0,08	0,80 \pm 0,09
ρ (%)	94 \pm 1	99 \pm 1	99 \pm 1	99 \pm 1	99 \pm 1	99 \pm 1

Tabla 5.3 Parámetros morfológicos de los policristales del material Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) tras los ensayos de compresión a diferentes temperaturas (1200-1400 °C) hasta una deformación final de $\varepsilon_{\text{final}}=15\%$.

La Fig. 5.10 corresponde a la caracterización de la evolución microestructural de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) tras los ensayos de compresión a una velocidad de travesía constante de $\dot{\varepsilon}_0=3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ hasta $\varepsilon \sim 20\%$ con respecto la longitud inicial l_0 a diferentes temperaturas (1200-1350 °C). En este caso, se puede observar como el tamaño de los granos aumenta ligeramente con respecto la temperatura, pero no de forma considerable como ocurre en los dos casos anteriores de las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sinterizadas convencionalmente. También se puede evidenciar una muy leve pérdida de la forma equiaxiada de los granos como consecuencia de la tensión aplicada, esto se observa en los valores de los factores de forma de estos granos presentados en la Tabla 5.4. Lo más destacable en la evolución microestructural de esta muestra es la formación de cavidades importantes entre los bordes de grano, disminuyendo la cohesión entre los granos.

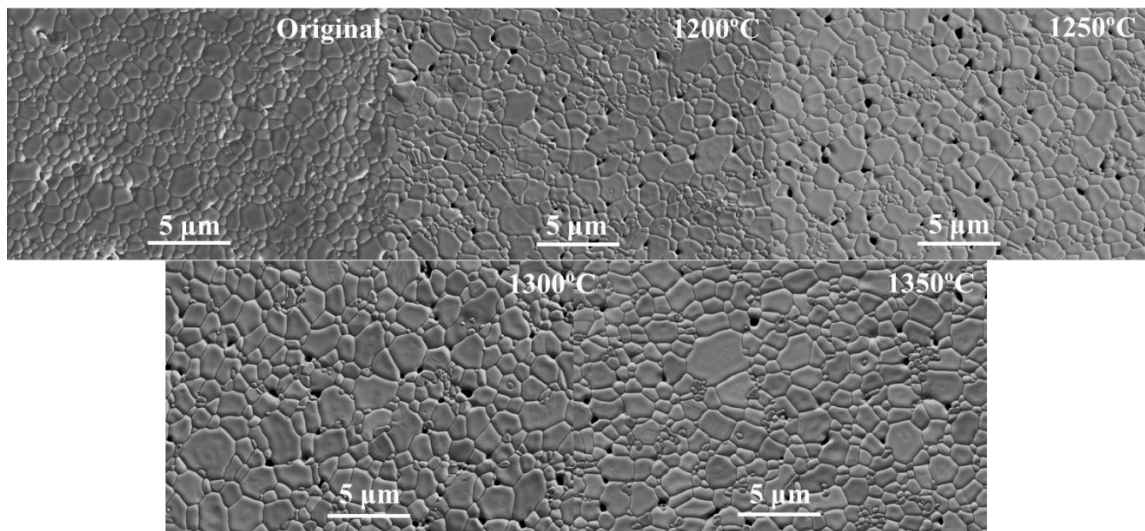


Fig. 5.10 Micrografía SEM de la evolución microestructural de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y deformada tras los ensayos de resistencia en compresión a velocidad constante de deformación de $\dot{\epsilon}_0 = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a distintas temperaturas (1200-1350 °C)

Para corroborar cuantitativamente lo descrito anteriormente, se muestran en la Tabla 5.4 los valores de los parámetros morfológicos, así como la densidad correspondiente a las micrografías anteriores de los ensayos de compresión a distinta temperatura de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS).

Parámetros	Temperatura				
	Original	1200 °C	1250 °C	1300 °C	1350 °C
$\bar{d}(\mu\text{m})$	1,0±0,4	1,1±0,6	1,0±0,5	1,1±0,6	1,0±0,5
\bar{F}	0,83±0,09	0,83±0,09	0,80±0,09	0,79±0,10	0,80±0,10
ρ (%)	100,0±1,0	99,0±1,0	99,0±1,0	99,0±1,0	99,0±1,0

Tabla 5.4 Parámetros morfológicos de los policristales del material Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) tras los ensayos de compresión a diferentes temperaturas (1200-1400 °C) hasta una deformación final de $\epsilon_{\text{final}} = 18\%$.

Finalmente, se presenta en la Fig. 5.11 la caracterización de la evolución microestructural de la última muestra obtenida, correspondiente a Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS), tras los ensayos de compresión a una velocidad de traviesa constante de $\dot{\epsilon}_0 = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ hasta $\epsilon \sim 20\%$ con respecto la longitud inicial l_0 a diferentes temperaturas (1200-1300 °C). En este último caso, se observa al igual que en la muestra anterior, apenas se observa un aumento del tamaño de grano, pero no tan significativo como en el caso de las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sinterizadas convencionalmente. Tampoco se

observa una gran pérdida de la forma equiaxiada de los granos. De nuevo, observamos la formación de cavidades entre los bordes de grano.

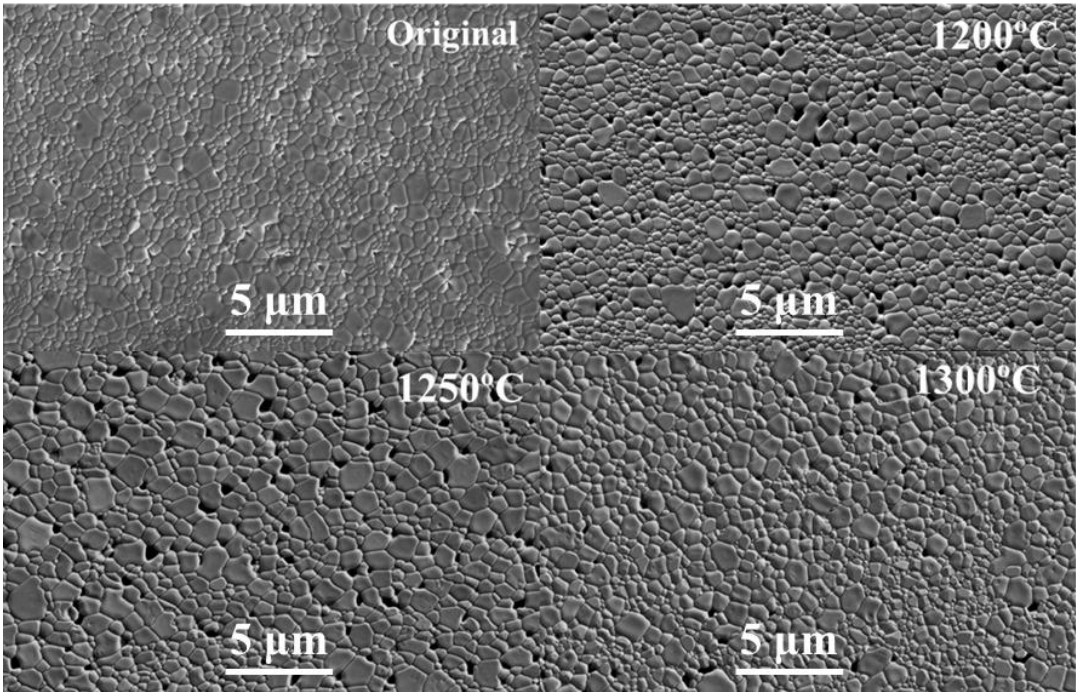


Fig. 5.11 Micrografía SEM de la evolución microestructural de la muestra Y_2SiO_5 (lioofilizado, SPS) y deformada tras los ensayos de resistencia en compresión a velocidad constante de deformación de $\dot{\epsilon}_0=3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a distintas temperaturas (1200-1300 °C)

La Tabla 5.5 muestra los valores del análisis cuantitativo de los parámetros morfológicos, así como la densidad obtenidos de las micrografías anteriores de los ensayos de compresión a distintas temperaturas de la muestra Y_2SiO_5 (lioofilizado, SPS).

Parámetros	Temperatura			
	Original	1200 °C	1250 °C	1300 °C
$\bar{d}(\mu\text{m})$	0,9±0,4	0,9±0,3	0,9±0,3	0,9±0,2
\bar{F}	0,83±0,08	0,83±0,08	0,83±0,08	0,83±0,08
ρ (%)	100,0±1,0	99,0±1,0	99,0±1,0	99,0±1,0

Tabla 5.5 Parámetros morfológicos de los policristales del material Y_2SiO_5 (lioofilizado, SPS) tras los ensayos de compresión a diferentes temperaturas (1200-1400 °C) hasta una deformación final de $\epsilon_{\text{final}}=18\%$.

Por último, para finalizar con el estudio de la evolución microestructural de deformación tras los ensayos de este material Y_2SiO_5 (lioofilizado, SPS), se ha observado mediante TEM una muestra ensayada a una velocidad inicial de $\dot{\epsilon}_0=3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a 1350 °C, donde la muestra se encuentra en condiciones de alta ductilidad (Fig. 5.12). En general, se observa de forma cualitativa una presencia de agrupaciones de dislocaciones mucho mayor que en las micrografías TEM mostradas anteriormente de la otra muestra. También se encuentran puntos triples y pequeñas granos en los mismos.

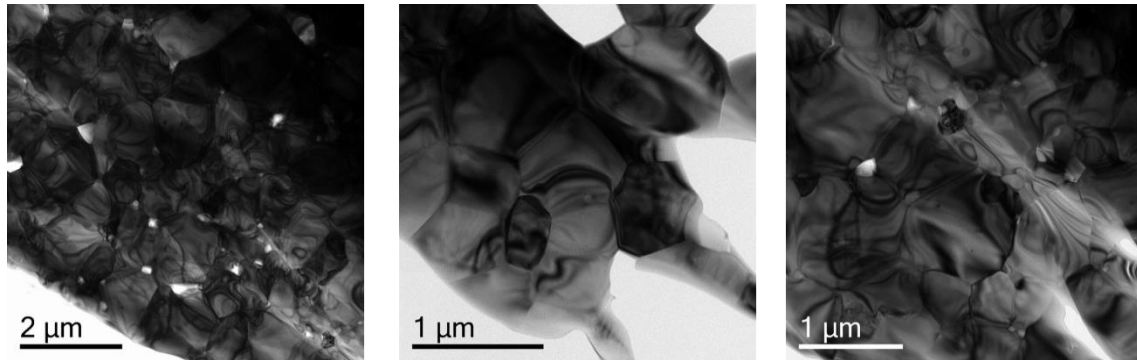


Fig. 5.12 Micrografía TEM de la muestra Y_2SiO_5 (lioofilizado, SPS) y deformada tras un ensayo de compresión a velocidad constante de $\dot{\epsilon}_0=3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 1350 °C.

Las figuras Fig. 5.13 y Fig. 5.14 muestran imágenes de alta resolución adquiridas en el entorno de los puntos triples del material. En ellas, se puede observar el ligero desorden, en las aproximaciones de las fronteras de grano, característico de los límites de grano.

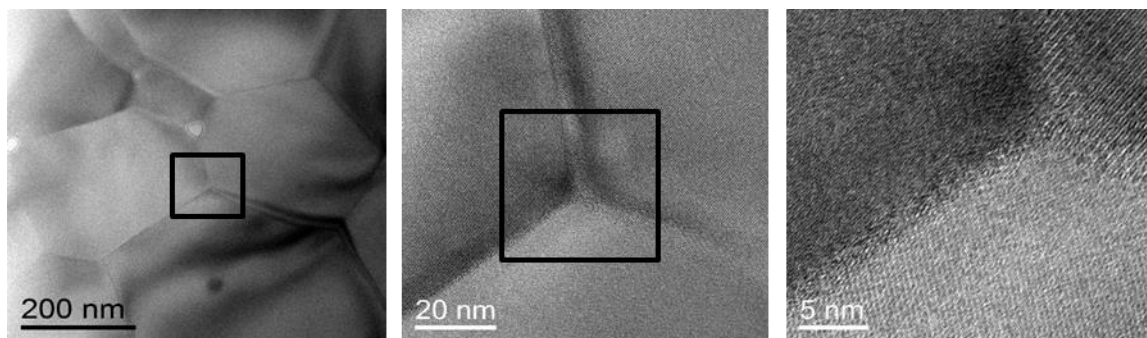


Fig. 5.13 Micrografía TEM de la muestra Y_2SiO_5 (lioofilizado, SPS) y deformada tras un ensayo de compresión a velocidad constante de $\dot{\epsilon}_0=3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 1350 °C.

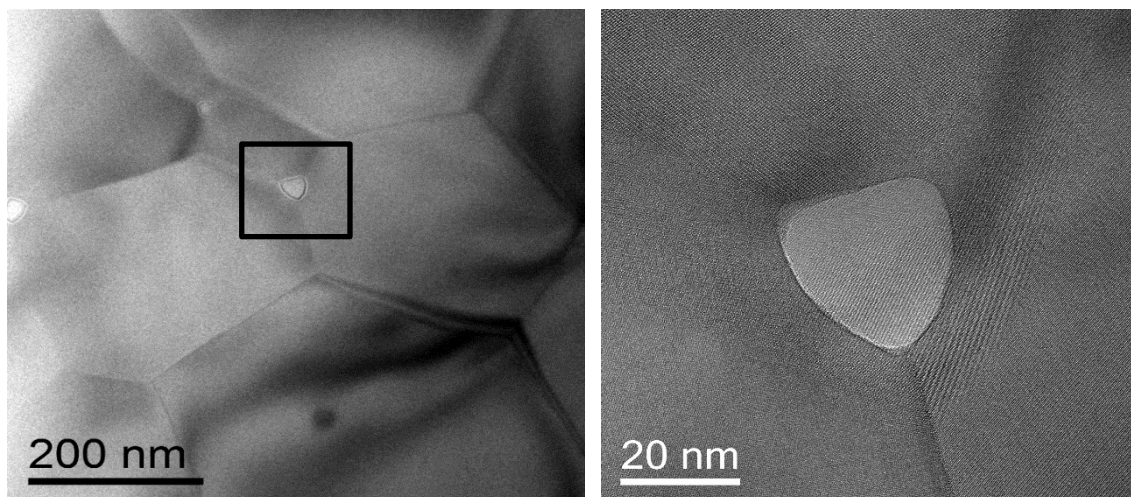


Fig. 5.14 Micrografía TEM de la muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS) y deformada tras un ensayo de compresión a velocidad constante de $\dot{\epsilon}_0=3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 1350 °C.

Un análisis químico mediante STEM-EDX de varias zonas de la muestra (Fig. 5.15) reveló que dichas inclusiones irregulares son debidas a Zr presente por la contaminación durante el proceso de síntesis de dicho material como se ha mencionado anteriormente en el Capítulo 3. Además, se observa la homogeneidad composicional elemental de la muestra de Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS).

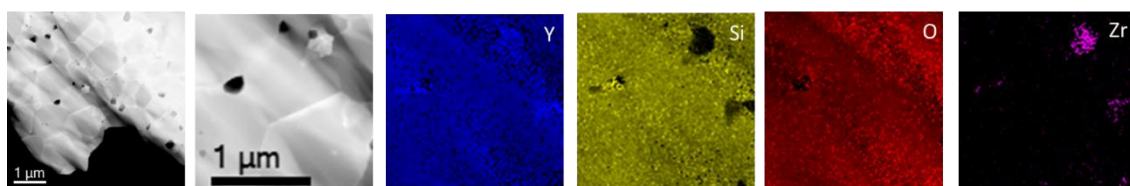


Fig. 5.15 Micrografía de análisis elemental mediante STEM-EDX de la muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS) y deformada tras un ensayo de compresión a velocidad constante de $\dot{\epsilon}_0=3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 1350 °C.

Como se mencionó al inicio de este capítulo en la Introducción, en los ensayos de compresión a velocidad constante se evalúa la influencia de la tensión y la temperatura sobre la velocidad de deformación en el estado estacionario, así como la plasticidad que presentan las diferentes muestras. Estos resultados permiten determinar el rango de cargas y temperaturas que se usará para los estudios de termofluencia. Se ha podido observar como las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sinterizadas convencionalmente presentan deformación plástica a partir de 1300 °C y en el caso de las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS) presentan comportamiento superplástico.

5.5.2 Ensayos de Fluencia.

La Fig. 5.16 muestra las curvas de fluencia $\log \dot{\epsilon}$ - ϵ para el material Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizado convencionalmente para tensiones entre 30-60 MPa a 1400 °C para determinar el exponente de tensión n (Ecuación 5.6).

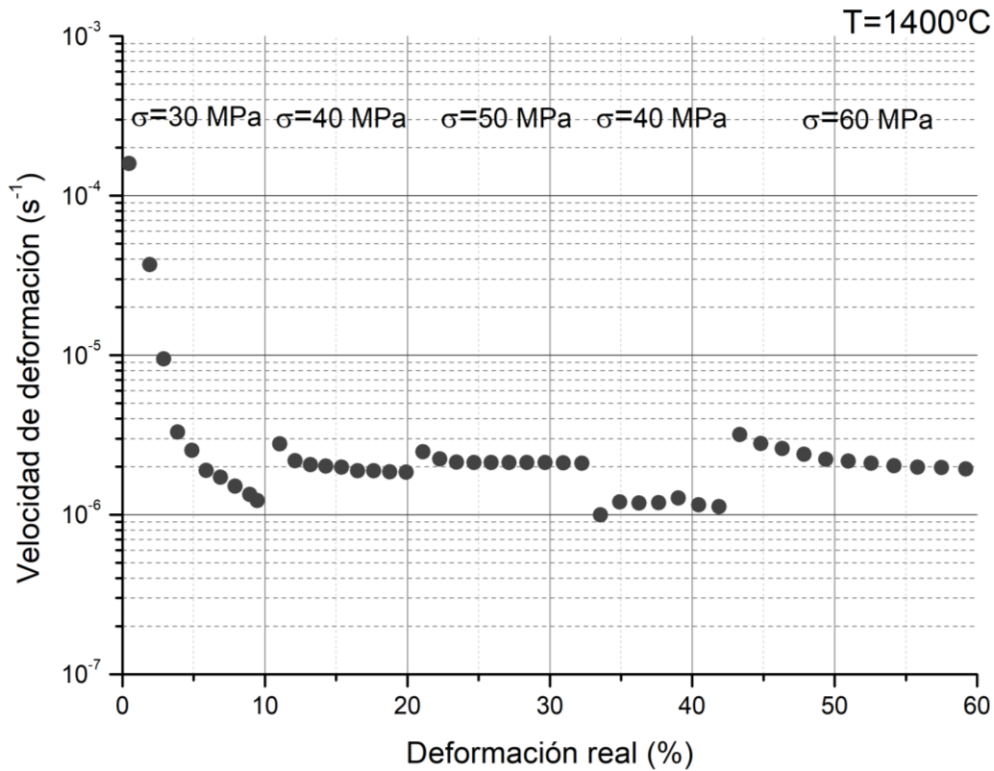


Fig. 5.16 Curva de fluencia para tensiones entre 30-60 MPa a 1400 °C para la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente para la determinación del exponente de tensión n mediante el método diferencial.

Lo primero que se puede observar es que en cada tramo de observación se alcanza un estado estacionario de deformación, salvo en el primer salto de carga que produce una tensión $\sigma=30$ MPa debido posiblemente a que no se esperó el tiempo suficiente para que se alcanzara dicho estado. También puede apreciarse una disminución sobre la tensión real aplicada sobre el material. Esto es debido a que estos ensayos son realizados a carga constante, no a tensión constante, por lo que se produce un aumento continuo de la sección transversal de la muestra, la sección de compresión, lo que provoca una disminución de la tensión real aplicada sobre el material y por consiguiente, de la velocidad de formación.

Esto se puede explicar matemáticamente de la siguiente manera, admitiendo en primer lugar, que la muestra deforma a volumen constante, obviándose así los efectos de densificación o deterioro de la misma (formación de grietas, abarillamiento, etc.), por tanto:

$$S_0 \cdot l_0 = S(t) \cdot l(t) \rightarrow S(t) = \frac{S_0 \cdot l_0}{l(t)} \quad (5.16), \text{ aplicando la Ecuación 5.3: } S(t) = S_0 \cdot e^\varepsilon.$$

Si se aplica este cambio de la sección con el tiempo en la tensión, se obtiene la tensión real (a verdadera) que viene dada por:

$$\sigma(t) = \frac{F}{S(t)} \rightarrow \sigma(t) = \frac{F}{S_0 \cdot e^\varepsilon} \rightarrow \sigma(t) = \sigma \cdot e^{-\varepsilon} \quad (5.17)$$

Finalmente, aplicando esta última Ecuación, a la velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}$ en el régimen de fluencia estacionaria se obtiene:

$$\dot{\varepsilon} \propto \sigma(t)^n = \sigma^n \cdot e^{-n\varepsilon} \rightarrow \ln \dot{\varepsilon} = A - n\varepsilon \quad (5.18)$$

Siendo A una constante independiente de ε y σ la tensión inicial del ensayo o tensión ingenieril. Por lo que se puede concluir que $\ln \dot{\varepsilon}$ disminuye linealmente con ε , con una pendiente igual al opuesto del exponente de tensión n , como se produce en los ensayos de fluencia realizados. Este hecho se produce en un ensayo ideal de fluencia en compresión.

Las curvas de fluencia para la determinación del parámetro n de la muestra Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) sinterizada convencionalmente se presentan en la Fig. 5.17. Dicho ensayo se ha realizado en las mismas condiciones de temperatura y cambio de carga que en el ensayo de la muestra anterior, Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente. Se puede observar un comportamiento similar con respecto al caso anterior, donde en todos los tramos se alcanzan un estado estacionario de deformación. También las velocidades de deformación $\dot{\varepsilon}$ son del mismo orden con valores bastante similares con respecto la muestra anterior

Hay que destacar hasta el momento de estas muestras, como también se demuestra en los ensayos mecánicos de resistencia en compresión, la alta ductilidad que presentan este tipo de ensayo, donde se alcanzan deformaciones de hasta un 60% sin daño aparente a 1300 °C.

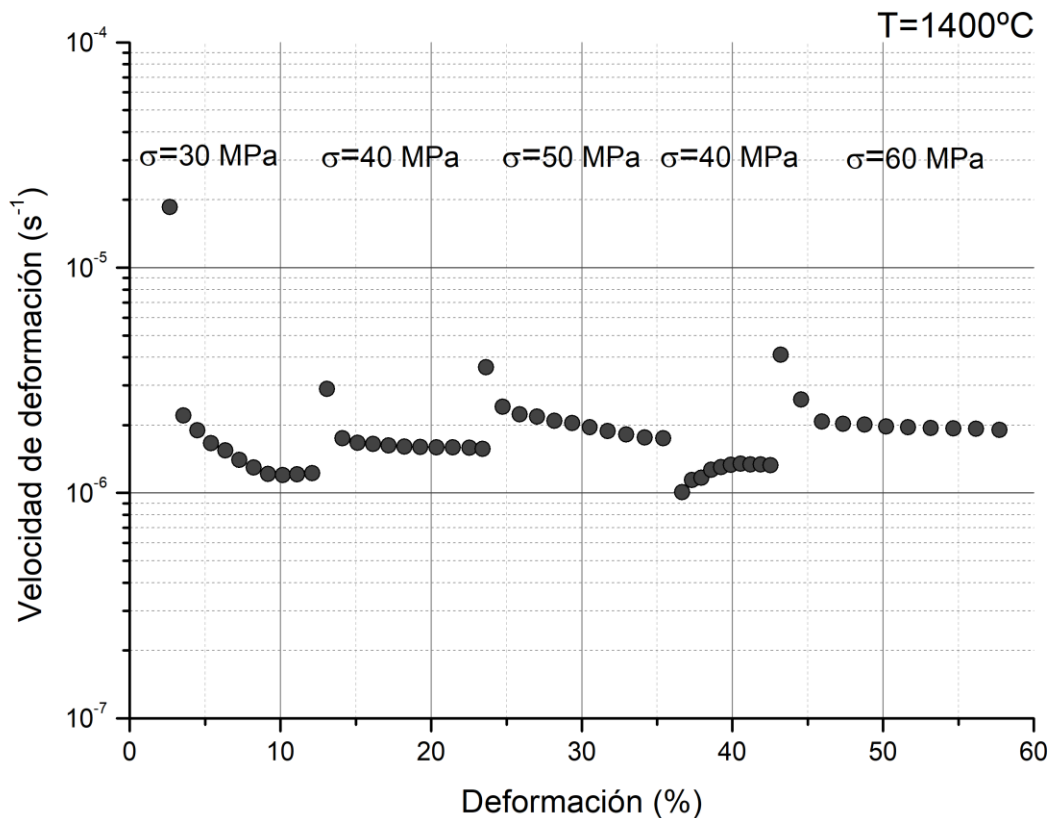


Fig. 5.17 Curva de fluencia para tensiones entre 30-60 MPa a 1400 °C para la muestra Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sinterizada convencionalmente para la determinación del exponente de tensión n mediante el método diferencial.

A continuación, se muestran las curvas de fluencia correspondientes a las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS). La Fig. 5.18 muestra las curvas de fluencia para la determinación del exponente de tensión n de Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS). En este caso, se observa cómo se alcanza el estado estacionario de deformación en casi todos los tramos excepto en el último, donde la velocidad alcanza un mínimo valor que parece levemente estacionario, pero luego comienza a subir. Dicha subida está relacionada normalmente con la propagación de daños en el material. Las velocidades de deformación observadas en esta muestra son ligeramente inferiores con respecto a las observadas en las muestras anteriores, pero teniendo en cuenta que, para el caso de esta muestra, la temperatura y las cargas aplicadas en cada tramo son también inferiores, es lógico que estos valores de las velocidades de deformación sean inferiores. Por último, cabe destacar cómo en todos los tramos se alcanza el estado estacionario antes, es decir, a menor deformación, que en los dos casos anteriores.

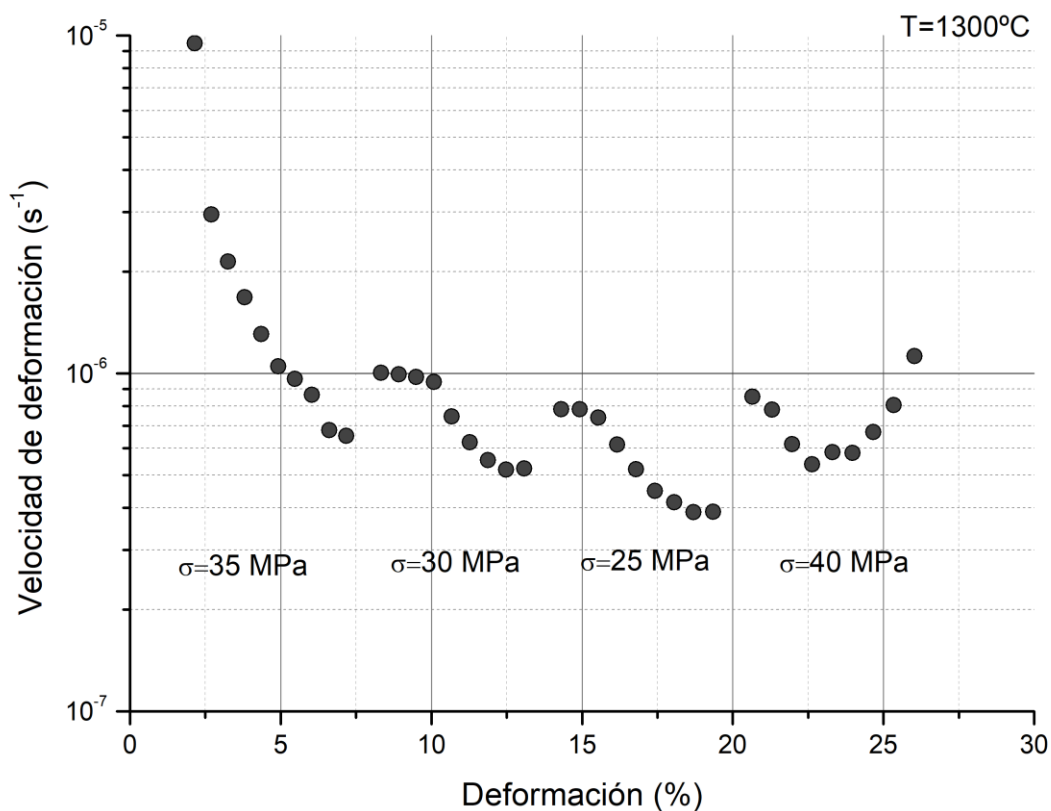


Fig. 5.18 Curva de fluencia para tensiones entre 25-40 MPa a 1300 °C para la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) para la determinación del exponente de tensión n mediante el método diferencial.

Por último, las curvas de fluencia para la determinación del exponente de tensión n de la última muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS) se presentan en la Fig. 5.19. En este caso se produce el mismo fenómeno que en la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS), la velocidad de deformación va disminuyendo debido al aumento continuo de la sección transversal de la muestra (sección de compresión), ya que disminuye la tensión real aplicada sobre el material y, por consiguiente, la velocidad de deformación. En este caso, las velocidades de deformación son del mismo orden que las del caso anterior.

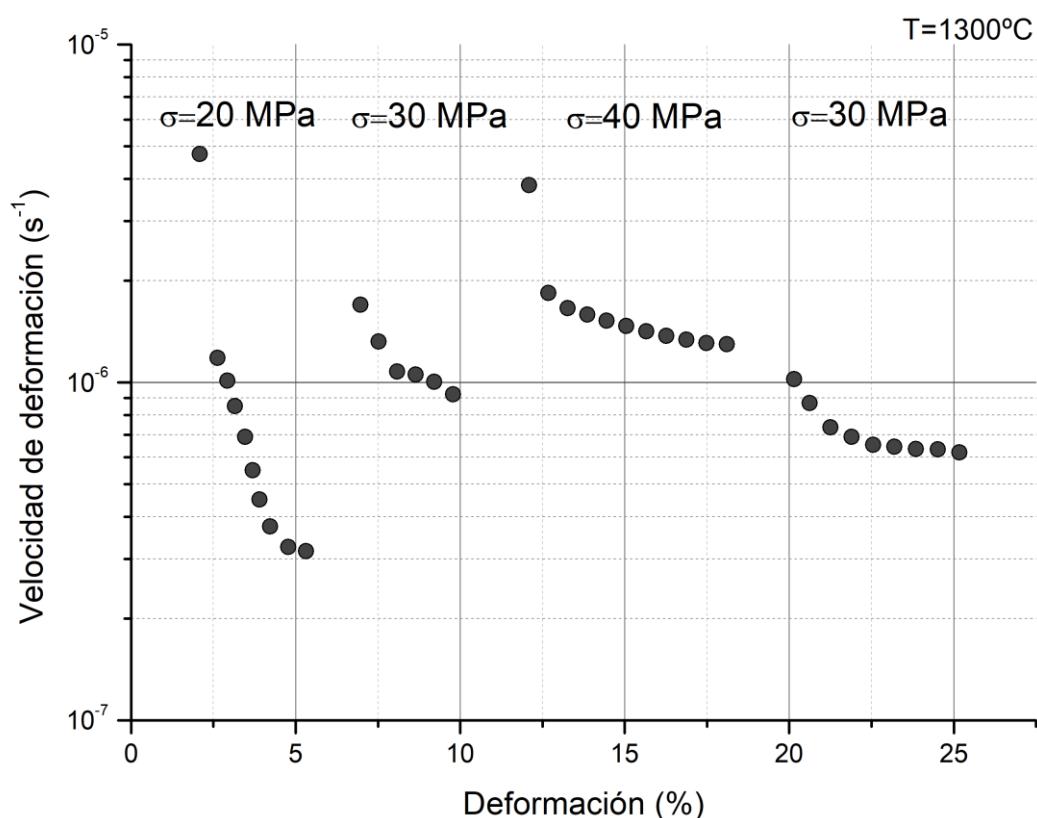


Fig. 5.19 Curva de fluencia para tensiones entre 20-40 MPa a 1300 °C para la muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS) para la determinación del exponente de tensión n mediante el método diferencial.

A continuación, una vez presentados los ensayos de fluencia para la determinación del exponente de tensión n de las diferentes muestras del material Y_2SiO_5 , se muestran los ensayos de fluencia realizados con saltos de temperatura de $\Delta T \sim 25\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$, tanto positivos (aumento de temperatura) como negativos (disminución), para determinar la energía de activación de fluencia Q de las mismas.

El primero de estos ensayos realizados fue en la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente, cuyas curvas de fluencia se muestran en la Fig. 5.20. Se puede apreciar como en cada tramo se alcanza un estado estacionario de deformación. Al igual que en los casos anteriores, se produce una ligera disminución de la velocidad de deformación debido, como se explicó anteriormente, al aumento de la sección transversal o de compresión de la muestra durante el ensayo.

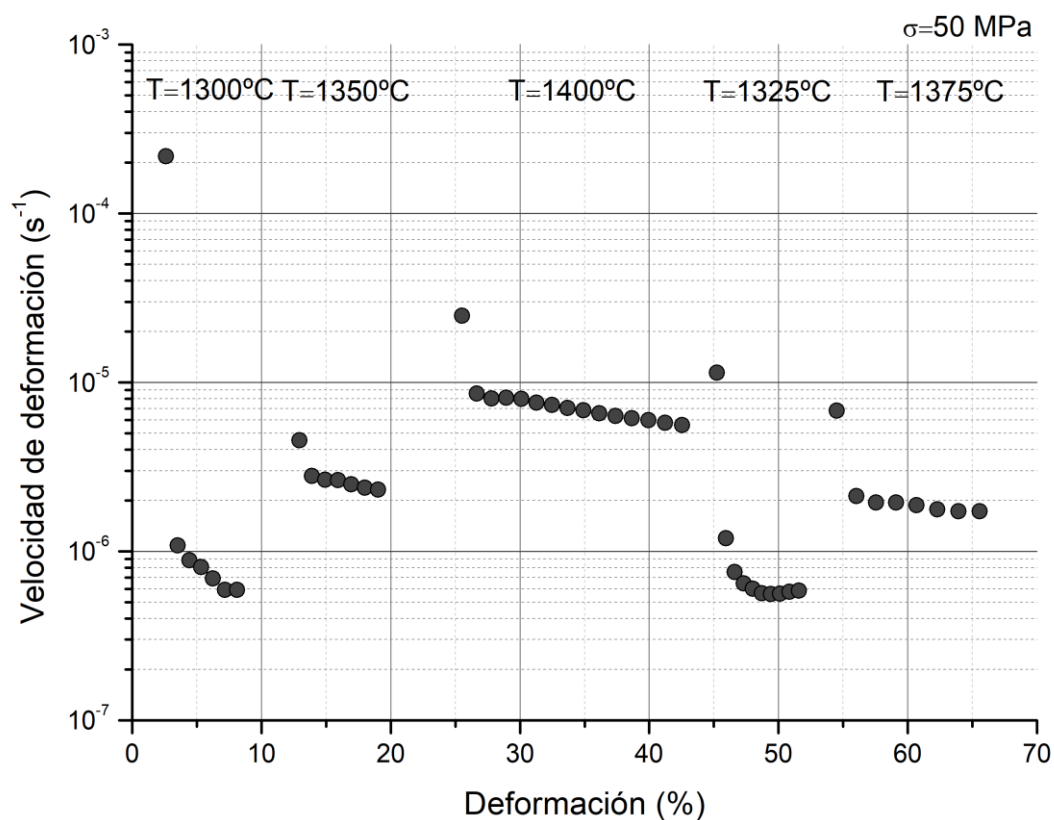


Fig. 5.20 Curva de fluencia para tensiones entre $T=1300-1400^{\circ}C$ MPa a 50 MPa para la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) sinterizada convencionalmente para la determinación de la energía de activación de fluencia Q mediante el método diferencial.

La siguiente Fig. 5.21 corresponde a la muestra Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) sinterizada convencionalmente. En este caso, sí es más evidente el estado estacionario alcanzado. Dichas velocidades de deformación son ligeramente inferiores con respecto a la muestra anterior.

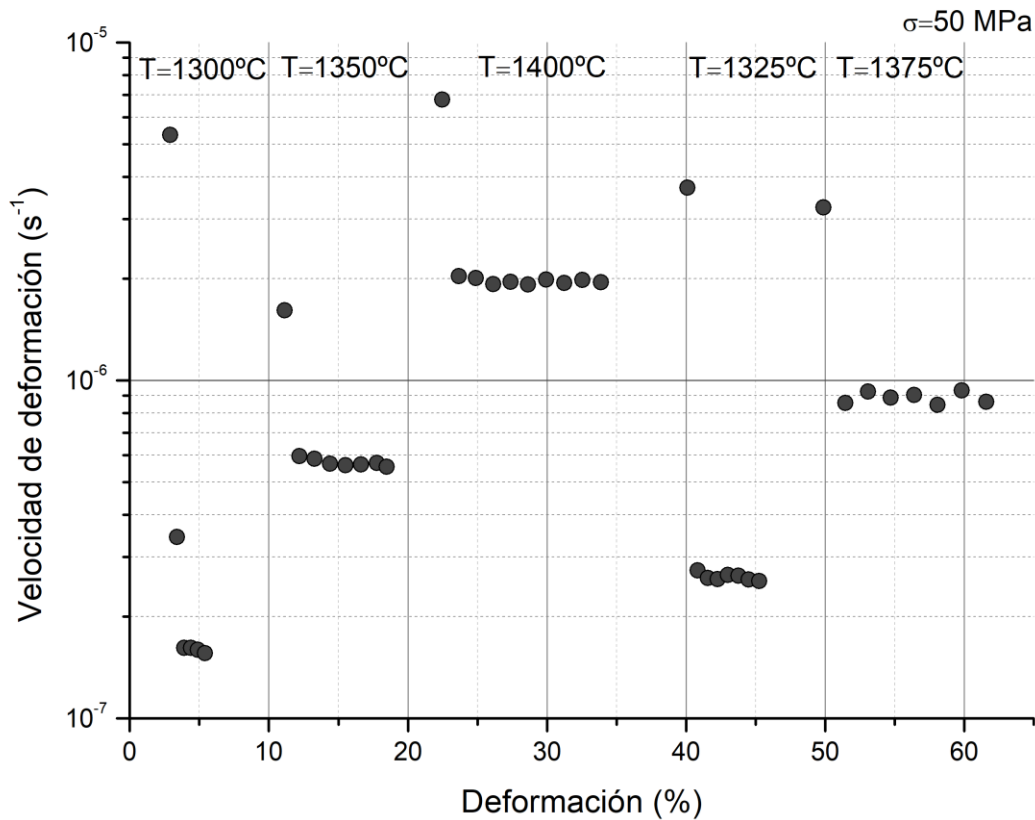


Fig. 5.21 Curva de fluencia para tensiones entre $T=1300-1400^{\circ}\text{C}$ MPa a 50 MPa para la muestra Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sinterizada convencionalmente para la determinación de la energía de activación de fluencia Q mediante el método diferencial.

A continuación, mostramos los resultados de los ensayos de fluencia para la determinación de la energía de activación de fluencia Q realizados a las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS). Las curvas correspondientes a dichos ensayos se muestran en las Fig. 5.22 y Fig. 5.23, respectivamente.

Se puede observar un comportamiento similar en ambas muestras, con velocidades de deformación bastante similares. Con respecto a los casos anteriores de las muestras sinterizadas convencionalmente, se evidencia una mayor tasa de reducción de la velocidad de deformación al aumentar la deformación, que está relacionado con el cambio en el mecanismo de deformación en este caso, que conlleva un mayor exponente de tensión n .

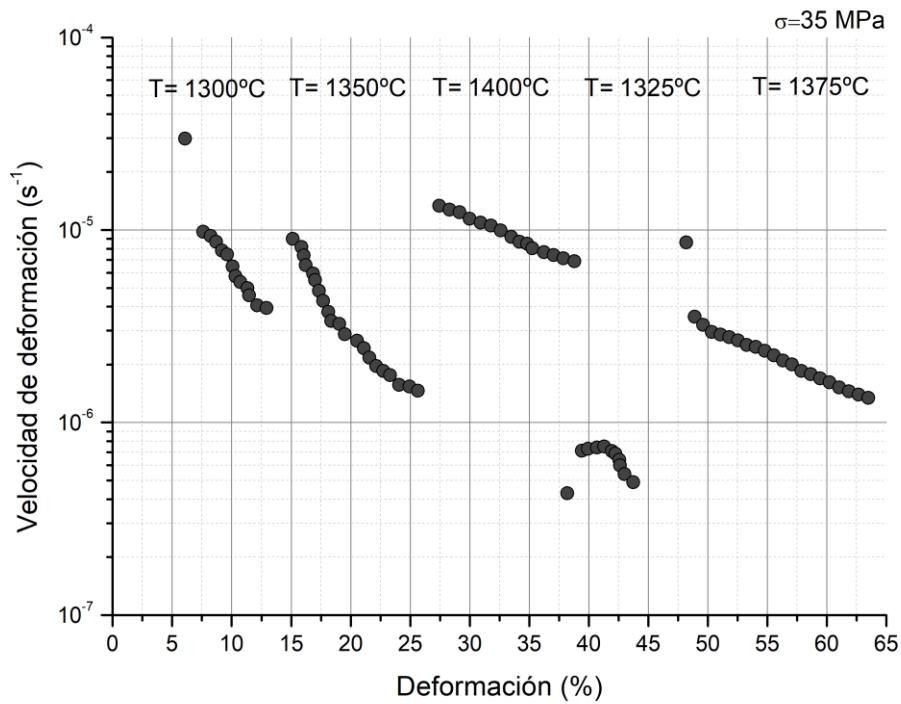


Fig. 5.22 Curva de fluencia para tensiones entre $T=1300-1400^{\circ}\text{C}$ MPa a 35 MPa para la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) para la determinación de la energía de activación de fluencia Q mediante el método diferencial.

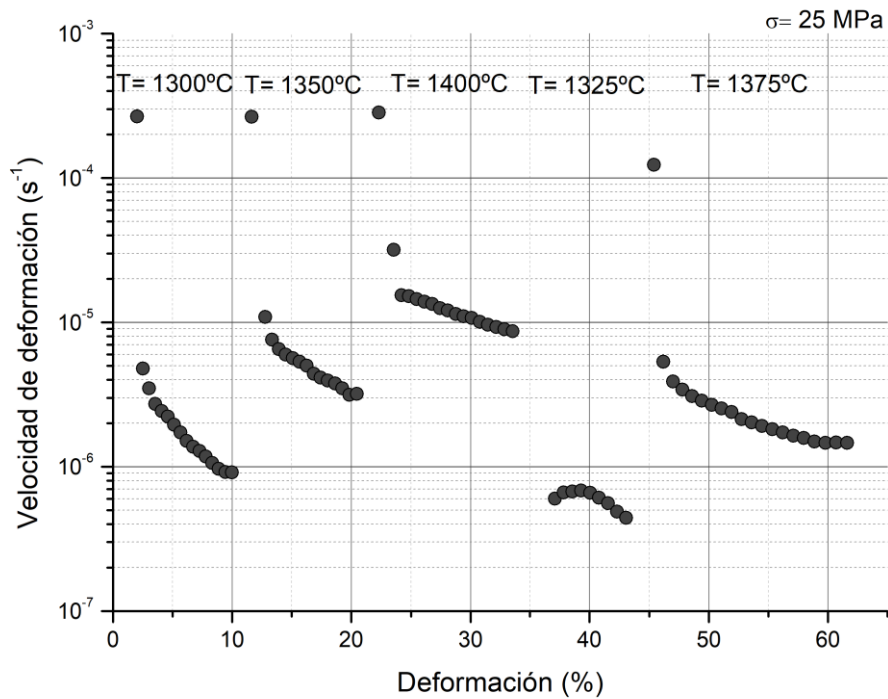


Fig. 5.23 Curva de fluencia para tensiones entre $T=1300-1400^{\circ}\text{C}$ MPa a 25 MPa para la muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS) para la determinación de la energía de activación de fluencia Q mediante el método diferencial.

Una vez presentadas las curvas de los ensayos de fluencia a distintas cargas y temperaturas de las distintas muestras del material cerámico Y_2SiO_5 , se procederá a la determinación y análisis de resultados de los parámetros de fluencia, el exponente de tensión n y la energía de activación en fluencia Q , que explican los mecanismos atómicos responsables de la deformación plástica a alta temperatura.

En primer lugar, como se explicó anteriormente, el valor del exponente de tensión n para cada salto se calcula a partir de la siguiente expresión (Ec. 5.4) descrita anteriormente:

$$n = \left. \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln \sigma} \right|_{T,d} \approx \frac{\ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1}\right)}{\ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)} \quad (5.4)$$

Los valores de las velocidades de deformación en estos ensayos a carga constante, $\dot{\varepsilon}_0$ se han obtenido a través de la extrapolación a $\varepsilon = 0$ de la velocidad de deformación en cada salto. De esta forma, se elimina el efecto del aumento de sección de la muestra durante el ensayo, así de otros efectos como por ejemplo cambios en la microestructura por crecimiento del tamaño de grano.

Por tanto, se muestra en la siguiente Tabla 5.6 el valor medio del exponente de tensión n de los saltos para cada ensayo de fluencia de las muestras de Y_2SiO_5 :

Material	$n \pm \Delta n$
Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3)	$0,8 \pm 0,3$
Y_2SiO_5 (3% LiYO_2)	$1,0 \pm 0,3$
Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3, SPS)	$1,92 \pm 0,25$
Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS)	$2,35 \pm 0,10$

Tabla 5.6 Valores de los exponentes de tensión n obtenidos para cada una de las distintas muestras de Y_2SiO_5 mediante el método diferencial.

Se puede comprobar, para las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) sinterizadas convencionalmente, presentan el mismo valor de exponente de tensión n y que dicho valor es próximo al valor teórico 1. Dicho valor corresponde a un mecanismo de deformación plástica de fluencia difusional, esto es coherente teniendo en cuenta si se recuerda las curvas de fluencia de Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) en la Fig.5.16 y Fig. 5.17 para Y_2SiO_5 (3% LiYO_2), los estados estacionarios de deformación se alcanzaban fácilmente, indicando que la creación o modificación en las dislocaciones no es el mecanismo necesario para alcanzar dicho régimen estacionario de fluencia. Por tanto, el mecanismo de deformación plástica propuesto para las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) es a través de fluencia difusional, se trata de un mecanismo intergranular en el que la deformación se controla a partir del transporte de masa sin que intervengan las dislocaciones. El modelo desarrollado para explicar este estado estacionario de deformación plástica se basa en que dicha deformación plástica se debe completamente al transporte de materia por difusión entre los diferentes granos. Este transporte o difusión de materia puede ser mediante la difusión de defectos puntuales, tales como vacantes, y se puede realizar o bien a través del propio grano/ en el volumen de cristal (fluencia de Nabarro-Herring [28, 29]) o a lo largo de los límites de grano (fluencia de Coble [30]), sin intervención de dislocaciones.

F. R. N. Nabarro propuso la idea de que la concentración de equilibrio térmico de defectos puntuales en el cristal se modifica en las vecindades de las superficies con orientaciones distintas respecto de un campo de tensiones no hidrostático aplicado. Debido a esta falta de homogeneidad, aparece un gradiente de concentración de defectos puntuales (vacantes, por ejemplo) y, por lo tanto, un flujo entre estas superficies por el interior del grano (Fig. 5.24). Este flujo de vacantes es equivalente a otro de materia en sentido contrario, que da lugar a una deformación macroscópica del cristal. Herring refinó la teoría de Nabarro para tener en cuenta la geometría particular de los granos y las condiciones de compatibilidad en las juntas.

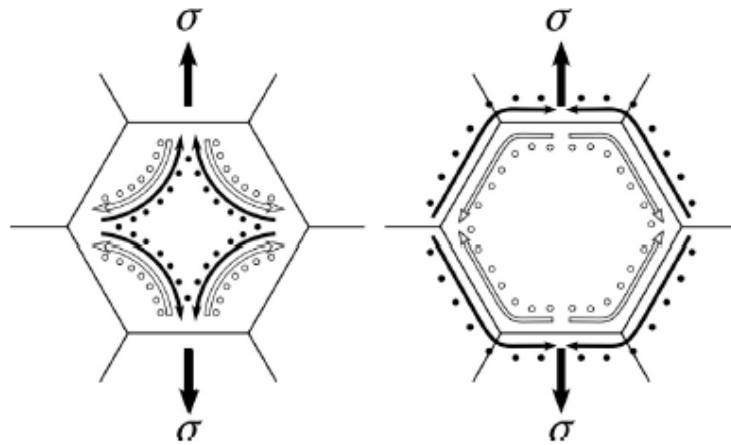


Fig. 5.24 Esquema de difusión de vacantes (○) y átomos (●) en el modelo de fluencia difusional (a) Fluencia de Nabarro-Herring (b) Fluencia de Coble [31].

Los modelos de Nabarro-Herring y Coble consideran la fluencia de un grano aislado, inicialmente. Cuando se aplican a un sólido policristalino, su deformación macroscópica proviene del cambio de forma de los granos (ya que hay un flujo de materia desde las juntas en compresión hacia aquellas en tracción), de manera que el cristal se deforma en la misma medida que los granos (deformación uniforme). Para mantener la cohesión del policristal es necesario un movimiento relativo de los granos vecinos, ya que en el caso contrario se abrirían fisuras a lo largo de las fronteras alineadas con el eje de tensión, y el cristal se fracturaría. Este movimiento se realiza por un deslizamiento local de las juntas de los granos vecinos, denominado deslizamiento Lifshitz[32]. Este proceso se ilustra en la figura 5.25.

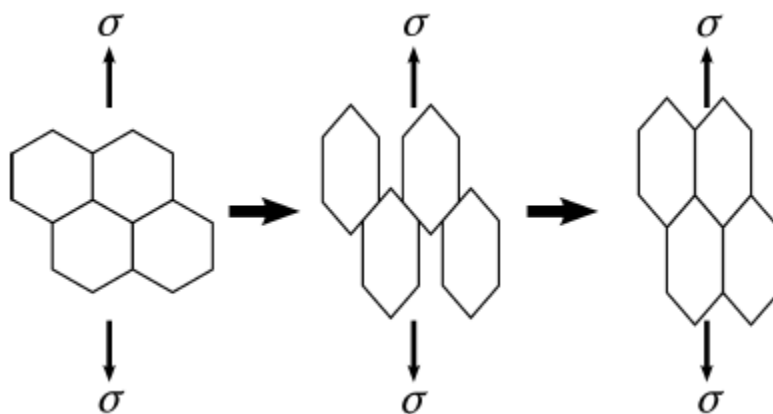


Fig. 5.25 Movimiento de deslizamiento local de los límites de granos adyacentes[31].

Por tanto, la fluencia difusional predice un cambio en el tamaño y en la forma de los granos, se produce una evolución morfológica de los granos del material policristalino, la cual pasa de una estructura de granos equiaxiados a una donde la morfología de dichos granos se asimila a la deformación macroscópica de la muestra. Esto se corrobora tal y como se ha observado en las micrografías SEM de la evolución microestructural de estas muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) sinterizadas convencionalmente en las figuras Fig. 5.5 y Fig. 5.9, así como en las Tablas 5.2 y 5.3 respectivamente. En estas últimas se demuestra de forma cuantitativa estos cambios, donde se produce un cambio del tamaño de grano de 1,4 a 2,4 μm en el caso de la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y de 2,2 a 3,6 μm en el caso de Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$). Con respecto al cambio en la forma de los granos, no se puede apreciar ese cambio debido al error de dispersión (que es de un 10%), y por lo tanto, puede no tener significación clara. Por lo que, como se afirmó anteriormente, el mecanismo de deformación plástica para estas muestras es a través de fluencia difusional.

Las muestra fabricadas por SPS, que presentan un tamaño de grano significativamente menor que las anteriores, muestran valores de exponente de tensión próximos a $n=2$ que se suelen atribuir a mecanismos de deformación superplástica [33, 34], lo que concuerda con el hecho de que los granos mantengan su forma equiaxiada tras la deformación aplicada. Los modelos más comunes de deformación superplástica establecen que el mecanismo principal de deformación es el deslizamiento de los límites/bordes de grano [35], que puede ser controlado por difusión directa [36], por reacción controlada en la intercara [37] o a través de dislocaciones [38].

Por último, se procede al cálculo del segundo parámetro de fluencia correspondiente al valor de la energía de activación de fluencia Q a partir de la expresión descrita anteriormente (Ec. 5.5):

$$Q = -R \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right|_{\sigma, d} \approx -R \frac{\ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (5.5)$$

Se ha aplicado el mismo criterio que el utilizado en el exponente de tensión n para la determinación de la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_0$.

Por consiguiente, el valor medio de la energía de activación Q de los saltos en cada ensayo de fluencia de las diferentes muestras de Y_2SiO_5 se muestra en la Tabla 5.7.

Material	$Q \pm 1Q$ (KJ/mol)
Y₂SiO₅ (3% Al₂O₃)	472±60
Y₂SiO₅ (3% LiYO₂)	483±60
Y₂SiO₅ (3% Al₂O₃, SPS)	420±80
Y₂SiO₅ (liofilizado, SPS)	526±70

Tabla 5.7 Valores de las energías de activación de fluencia Q obtenidas para cada una de las distintas muestras de Y₂SiO₅ a partir del método diferencial.

En primer lugar, hay que resaltar que la energía de activación de fluencia Q no es un parámetro característico de un proceso de deformación dado (el exponente n , por ejemplo, sí), esto quiere decir que depende de los valores específicos de las energías de formación y migración de los defectos responsables de la difusión de las especies iónicas en el material. Se puede apreciar que, en general, los valores obtenidos de la energía de activación de fluencia Q para las distintas muestras del material Y₂SiO₅ son bastante similares entre sí, excepto la correspondiente a Y₂SiO₅ (3% Al₂O₃, SPS) que es ~50-100 KJ/mol menor que las demás.

Dado que no existen estudios previos de fluencia sobre este material, los resultados obtenidos se han comparados con el estudio un material similar. Un estudio bastante muy semejante se ha realizado en el silicato de tierra rara, oxipatita de silicato de lantano, La_{9.33}Si₆O₂₆ [39]. Este estudio de fluencia realizado mencionado indica que este material presenta un mecanismo de fluencia difusional para tamaños de granos > 1μm, tal y como ocurre en las muestras Y₂SiO₅ (3% Al₂O₃) y Y₂SiO₅ (3% LiYO₂). Además, los valores de energía de activación que presentan son inferiores que los obtenidos en este trabajo, el material La_{9.33}Si₆O₂₆ presenta un valor de 340 kJ/mol[39]. En dichos estudios justifican que este valor de energía de activación de fluencia Q es debido a la autodifusión de la especie iónica de oxígeno (ion O²⁻), ya que generalmente en este tipo de mecanismo, la energía de activación de fluencia está relacionada con la difusión de la especie iónica más lenta moviéndose por la trayectoria más rápida[40]. Por último, al presentar estas muestras policristalinas tamaños de grano fino, el modo de deformación sugerido que predomina es la fluencia de Coble sobre la fluencia Nabarro-Herring, pues la energía de autodifusión de un átomo a lo largo de las juntas de grano es, en general, inferior a su energía de autodifusión en volumen ($Q_{gb} \sim 0.60-0.7Q_l$, siendo Q_{gb} la energía de difusión

en las juntas de grano y Q_l la energía de difusión en volumen)[31, 41], lo que también es consistente con el valor de energía de activación de fluencia Q obtenido.

Con respecto las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) y Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS), al tener un valor de energía de activación de fluencia Q del mismo orden y similar al obtenido para las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) sinterizadas convencionalmente correspondiente a la energía de difusión de los límites de grano, se sugiere que el mecanismo de deformación plástica según las características $n=2$ y $Q=Q_{gb}$, corresponde al deslizamiento de los límites/bordes de grano controlado a través de dislocaciones[38]. Este mecanismo también podría explicar por qué el valor de Q en Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) es inferior al resto debido a un efecto adicional por la presencia de segregados procedentes de la fase líquida transitoria en las zonas intergranulares. Como se observó en el capítulo anterior en las Fig. 4.11 y Fig. 4.12, en la muestra Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) existían algunas zonas ricas en aluminio y se mostraba un cambio en la composición a lo largo del límite de grano, lo que sugería la presencia de segregados procedentes de la fase líquida transitoria. En el mecanismo de deformación plástica a alta temperatura a través del deslizamiento de los bordes de granos, la presencia de esta fase vítrea amorfa intergranular lubrica dicho movimiento de deslizamiento, lo que facilita este mecanismo y, por tanto, requiere menos energía[42, 43], justificándose así el valor obtenido. En el estudio citado en el apartado de Antecedentes realizado sobre deformación plástica a temperatura ambiente y alta temperatura de $Yb_2Si_2O_7$ [9] coincide también en que el deslizamiento de las juntas de grano asistido por dislocaciones es el mecanismo principal de deformación plástica en este tipo de materiales. También existen algunos estudios sobre mecanismos de deformación plástica a temperatura ambiente de $Y_2Si_2O_7$ en los que también se encuentra este mecanismo de deformación plástica de deslizamiento de los bordes de granos a través de las dislocaciones [44].

5.5.3 Medida de la conductividad térmica.

Los valores de la difusividad térmica y conductividad térmica calculados partir de esta primera según la Ecuación 5.11, de las muestras obtenidas por distintos métodos de síntesis y sinterización del material Y_2SiO_5 se presentan en las Fig. 5.26 y Fig. 5.27.

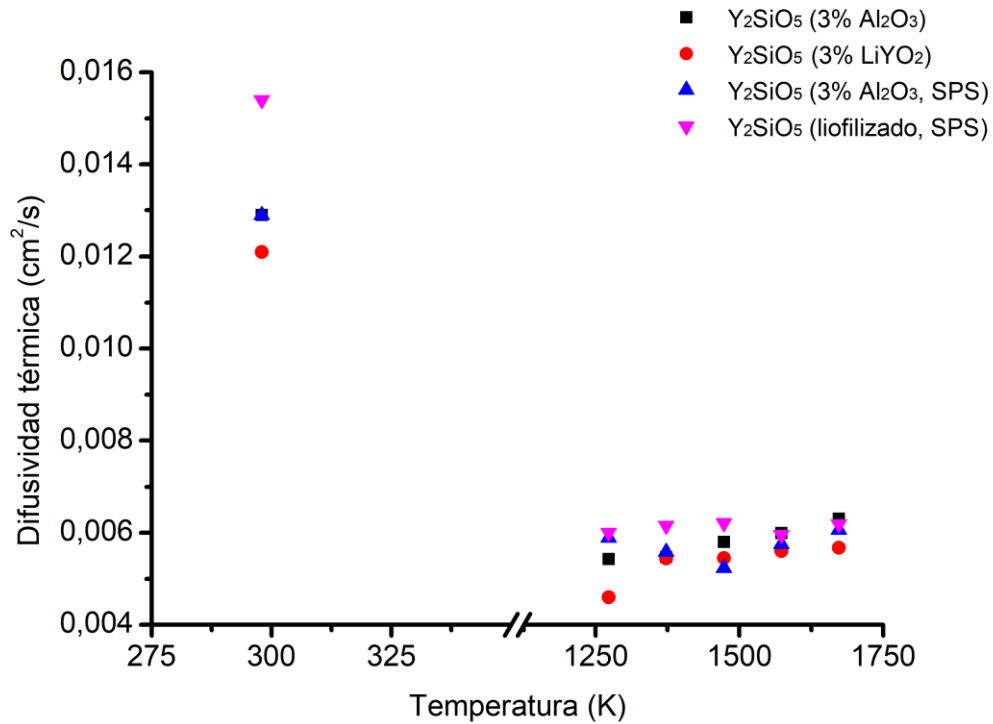


Fig. 5.26 Medida de la difusividad térmica en función de la temperatura de las distintas muestras obtenidas del material Y_2SiO_5 .

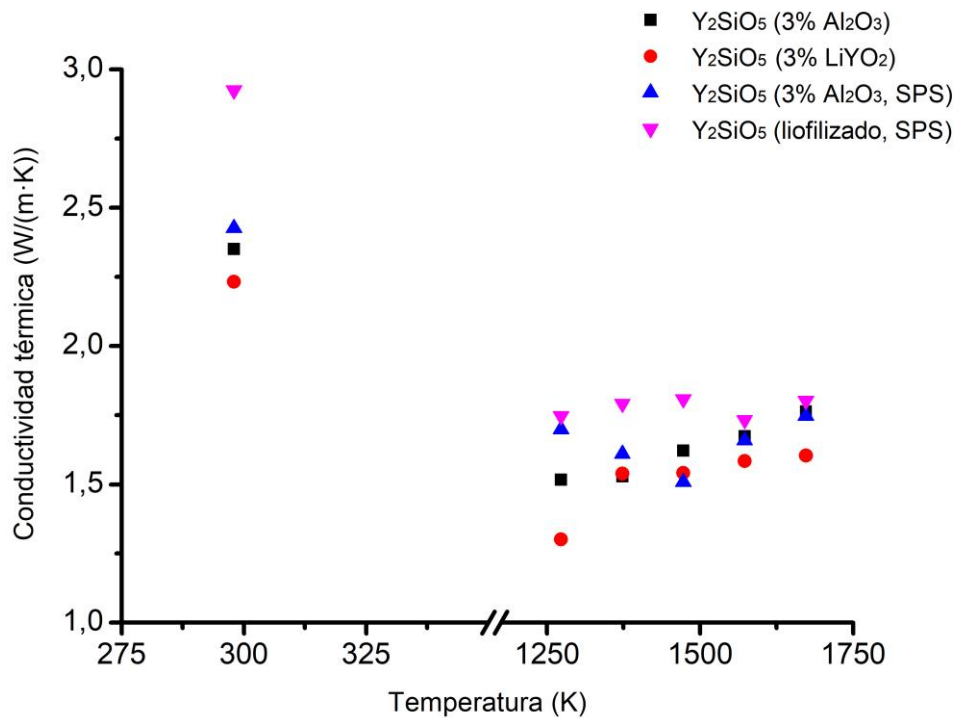


Fig. 5.27 Valores de la conductividad térmica en función de la temperatura calculados a partir de la difusividad térmica de las distintas muestras obtenidas del material Y_2SiO_5 .

Se puede observar en general como los valores de la difusividad y conductividad térmica obtenidos de las distintas muestras de Y_2SiO_5 a alta temperatura ($> 1250 \text{ K}$) son bastante similares entre ellos. Los valores de la conductividad térmica más altos corresponden a la muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS). Como ya se mencionó al principio en el apartado de introducción, el mecanismo de transporte de calor se produce a través de la conducción de fonones que se ve afectada por la presencia de poros impidiendo dicha conducción. Esto es debido a que el vacío presente en los poros disminuye dicha propiedad, ya que no existe conductividad en el vacío, disminuyendo la conductividad global del material[45]. Por ello, la muestra Y_2SiO_5 (liofilizado, SPS) al ser la más densa (Tabla 4.5) y por consiguiente, presentar una porosidad menor, posee los valores de conductividad térmica más altos.

Estos resultados de conductividad térmica son bastantes consistentes con otros trabajos previos presentando valores muy próximos entre ellos en el rango de temperatura estudiado[23, 24], así como una tendencia similar entre los mismos como se puede observar en Fig. 5.28.

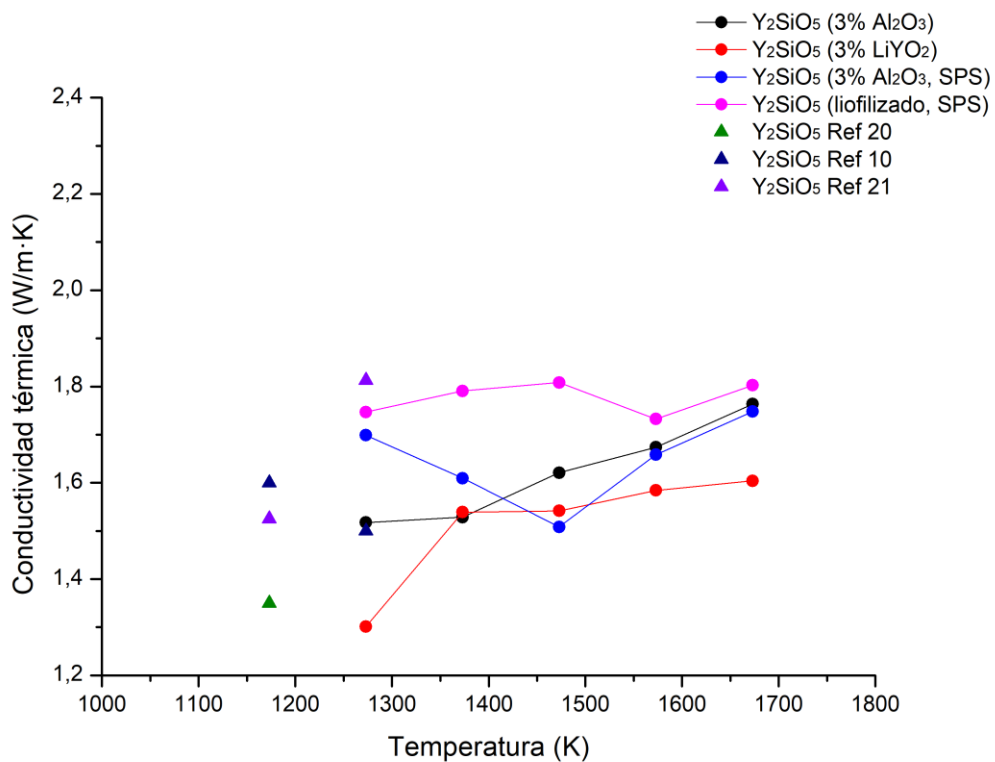


Fig. 5.28 Gráfica comparativa de los distintos valores de conductividad térmica de Y_2SiO_5 obtenidos con respecto los valores de trabajos anteriores.

También un hecho importante que se observa es un ligero incremento del valor de la conductividad térmica a temperaturas >1200 K, que puede deberse a la progresiva aparición de un mecanismo de transporte por radiación en los poros del material[46, 47], tal y como se ha observado en trabajos similares sobre estos materiales[23, 24].

En la Fig. 5.29 se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con las conductividades térmicas de otros materiales utilizados en recubrimientos de barrera térmica o ambiental [48-50]. Por tanto, la conductividad térmica que presenta estos materiales es bastante baja, mucho más baja que la de otros materiales que se usan como recubrimiento de barrera térmica/ ambiental tales como YSZ y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [49, 51] como se puede verificar en la Fig. 5.30. Esto convierte a este material en un candidato prometedor para su aplicación como recubrimiento de barrera ambiental.

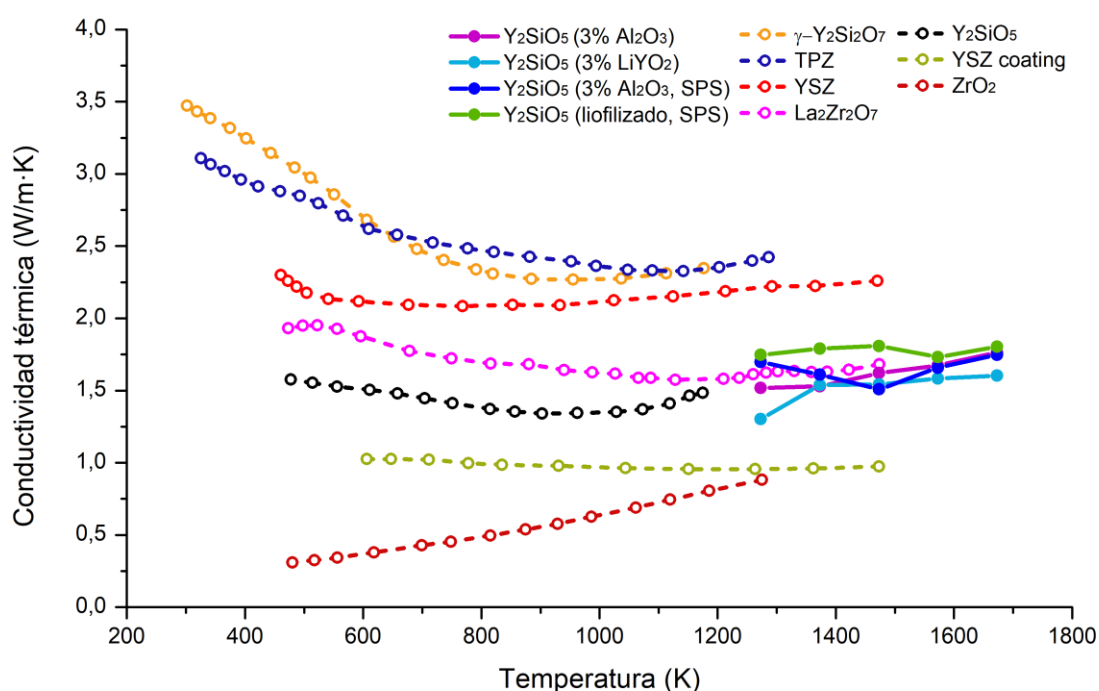


Fig. 5.29 Conductividad térmica de los principales candidatos a recubrimiento de barrera térmica, incluidos los materiales de Y_2SiO_5 fabricados en este trabajo.

5.6 Conclusiones.

Los ensayos mecánicos de resistencia en compresión a velocidad de travesía constante han mostrado que, en el intervalo de temperatura estudiado, $1200\text{-}1400$ °C, las muestras de Y_2SiO_5 sinterizadas convencionalmente, Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2)

presentan un cambio apreciable en sus propiedades mecánicas conforme aumenta la temperatura, llegándose a alcanzar una deformación homogénea, sin fractura ni daños macroscópicos para valores superiores a $\epsilon=20\%$. Los materiales sinterizados por SPS, por su menor tamaño de grano, muestran un comportamiento superplástico.

Se han realizado ensayos de fluencia para determinar los siguientes parámetros, exponente de tensión n y energía de activación de fluencia Q , los cuales proporcionan información acerca de los mecanismos de deformación implicados en el proceso de deformación estacionaria. Los valores obtenidos de los parámetros de fluencia n y Q para determinar los mecanismos de deformación plástica a alta temperatura de cada una de las diferentes muestras del material Y_2SiO_5 , revelan que en el caso de las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) sinterizadas convencionalmente ($n=1$, $Q=Q_{gb}$) se corresponde a un mecanismo de fluencia difusional a través de las juntas de grano (fluencia Coble). El estudio de la microestructura de las muestras deformadas, en el que se observa un aumento progresivo del tamaño de los granos, apoya este resultado.

En el caso de las muestras sinterizadas por SPS, los valores obtenidos de los parámetros de fluencia n y Q ($n=2$, $Q=Q_{gb}$) permiten identificar el deslizamiento de junta de grano controlado por acomodación de las dislocaciones como el mecanismo responsable de la deformación plástica. Este resultado es consistente con el tamaño de grano de fino de las muestras y con el hecho de que los granos mantengan su forma equiaxiada durante la deformación. Las observaciones de TEM corroboran también este resultado.

El estudio de la conductividad térmica a alta temperatura (rango de valores medidos entre 1273-1673 K) de las distintas muestras del material Y_2SiO_5 a través de la medida de la difusividad térmica mediante la técnica Laser Flash indica que la conductividad térmica de estos materiales es bastante baja, con unos valores comprendidos entre $k=1,5-1,8$ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ y similares a los encontrados por otros autores. Dicho valor de la conductividad térmica hace del Y_2SiO_5 un candidato prometedor para su aplicación como recubrimiento de barrera ambiental.

5.7 Referencias.

[1] A.K. Mukherjee, J.E. Bird, J.E. Dorn, *Experimental correlations for high-temperature creep*, (1968).

- [2] W.F. Smith, J. Hashemi, G. Nagore Cázares, P.A. González Caver, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, McGraw-Hill 2006.
- [3] P. Klemens, *Thermal conductivity and lattice vibrational modes*, Solid state physics, Elsevier 1958, pp. 1-98.
- [4] R. Berman, P.G. Klemens, *Thermal conduction in solids*, Physics Today, **31** (1978) 56.
- [5] P. Klemens, *The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections*, Proceedings of the Physical Society. Section A, **68** (1955) 1113.
- [6] D.S. Smith, F. Puech, B. Nait-Ali, A. Alzina, S. Honda, *Grain boundary thermal resistance and finite grain size effects for heat conduction through porous polycrystalline alumina*, International Journal of Heat and Mass Transfer, **121** (2018) 1273-1280.
- [7] D.S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle, T. Tonnessen, *Thermal resistance of grain boundaries in alumina ceramics and refractories*, Journal of the American Ceramic Society, **86** (2003) 105-111.
- [8] Z. Tian, L. Zheng, J. Wang, *Synthesis, mechanical and thermal properties of a damage tolerant ceramic: β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$* , Journal of the European Ceramic Society, **35** (2015) 3641-3650.
- [9] T. Zhilin, Z. Liya, W. Jiemin, Y. Jinbo, Y. Guang, W. Jingyang, *Damage Tolerance and Extensive Plastic Deformation of β - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ from Room to High Temperatures*, Journal of the American Ceramic Society, **98** (2015) 2843-2851.
- [10] Z. Wu, L. Sun, P. Wan, J. Wang, *Preparation, microstructure and high temperature performances of porous γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ by in situ foam-gelcasting using gelatin*, Ceramics International, **41** (2015) 14230-14238.
- [11] Z. Wu, W. Hu, Y. Luo, L. Sun, J. Wang, *Porous γ -($\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ thermal insulator with excellent high-temperature strength retention and very low thermal conductivity*, Journal of the European Ceramic Society, **38** (2018) 3347-3353.
- [12] Z. Tian, L. Zheng, J. Wang, J. Yang, G. Yang, J. Wang, *Damage Tolerance and Extensive Plastic Deformation of β - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ from Room to High Temperatures*, Journal of the American Ceramic Society, **98** (2015) 2843-2851.
- [13] Z. Tian, L. Zheng, J. Wang, J. Wang, *Capacity and mechanisms of plastic deformation in β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$* , Scripta Materialia, **131** (2017) 6-10.
- [14] Z. Tian, L. Zheng, J. Wang, P. Wan, J. Li, J. Wang, *Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE_2SiO_5 ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications*, Journal of the European Ceramic Society, **36** (2016) 189-202.

- [15] Z. Tian, L. Zheng, Z. Li, J. Li, J. Wang, *Exploration of the low thermal conductivities of γ -Y₂Si₂O₇, β -Y₂Si₂O₇, β -Yb₂Si₂O₇, and β -Lu₂Si₂O₇ as novel environmental barrier coating candidates*, Journal of the European Ceramic Society, **36** (2016) 2813-2823.
- [16] Z. Tian, L. Sun, L. Zheng, J. Wang, J. Li, Z. Hu, *In situ hot pressing/reaction synthesis, mechanical and thermal properties of Lu₂SiO₅*, Journal of the European Ceramic Society, **34** (2014) 4403-4409.
- [17] Z. Wu, L. Sun, J. Wang, *Effects of sintering method and sintering temperature on the microstructure and properties of porous Y₂SiO₅*, Journal of Materials Science & Technology, **31** (2015) 1237-1243.
- [18] Z. Wu, L. Sun, J. Wang, *Synthesis and characterization of porous Y₂SiO₅ with low linear shrinkage, high porosity and high strength*, Ceramics International, **42** (2016) 14894-14902.
- [19] W. Zhen, S. Luchao, P. Jingjing, W. Jingyang, *Highly porous Y₂SiO₅ ceramic with extremely low thermal conductivity prepared by foam-gelcasting-freeze drying method*, Journal of the American Ceramic Society, **101** (2018) 1042-1047.
- [20] Z. Sun, J. Wang, M. Li, Y. Zhou, *Mechanical properties and damage tolerance of Y₂SiO₅*, Journal of the European Ceramic Society, **28** (2008) 2895-2901.
- [21] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*, Journal of Applied Physics, **32** (1961) 1679-1684.
- [22] R.D. Cowan, *Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures*, Journal of Applied Physics, **34** (1963) 926-927.
- [23] Z. Sun, M. Li, Y. Zhou, *Thermal properties of single-phase Y₂SiO₅*, Journal of the European Ceramic Society, **29** (2009) 551-557.
- [24] N. Al Nasiri, N. Patra, D. Horlait, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee, *Thermal Properties of Rare-Earth Monosilicates for EBC on Si-Based Ceramic Composites*, Journal of the American Ceramic Society, **99** (2016) 589-596.
- [25] O.L. Anderson, *A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **24** (1963) 909-917.
- [26] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* 6th ed, 1986.
- [27] A. Domínguez Rodríguez, M. Jiménez Melendo, O. Ruano Mariño, *Superplasticidad en materiales cerámicos. Aplicaciones*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, **36**(2-3) (1997) 104-108.
- [28] F.R. Nabarro, *Report of a Conference on the Strength of Solids*, The Physical Society, London, **75** (1948).

- [29] C. Herring, *Diffusional viscosity of a polycrystalline solid*, Journal of applied physics, **21** (1950) 437-445.
- [30] R. Coble, *A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials*, Journal of applied physics, **34** (1963) 1679-1682.
- [31] J. Ramírez-Rico, J. Martínez-Fernández, *High-Temperature Mechanical Behavior of Hard Ceramics*, (2014).
- [32] W.R. Cannon, *The contribution of grain boundary sliding to axial strain during diffusion creep*, Philosophical Magazine, **25** (1972) 1489-1497.
- [33] H. Lüthy, R.A. White, O.D. Sherby, *Grain boundary sliding and deformation mechanism maps*, Materials Science and Engineering, **39** (1979) 211-216.
- [34] T.-G. Nieh, J. Wadsworth, O.D. Sherby, *Superplasticity in metals and ceramics*, Cambridge university press 2005.
- [35] W. Cannon, W. Nix, *Models for grain rearrangement resulting from grain boundary sliding*, Philosophical Magazine, **27** (1973) 9-16.
- [36] M. Ashby, R. Verrall, *Diffusion-accommodated flow and superplasticity*, Acta metallurgica, **21** (1973) 149-163.
- [37] B. Burton, *Interface reaction controlled diffusional creep: a consideration of grain boundary dislocation climb sources*, Materials Science and Engineering, **10** (1972) 9-14.
- [38] R.C. Gifkins, *Grain-boundary sliding and its accommodation during creep and superplasticity*, Metallurgical transactions a, **7** (1976) 1225-1232.
- [39] D.G.J.n.M. Manuel, *Propriétés thermo-mécaniques des matériaux pour les piles à combustible*, Paris Saclay, 2017.
- [40] M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, J. Castaing, R. Márquez, *Diffusion and creep: application to deformation maps on NiO*, Scripta metallurgica, **20** (1986) 739-742.
- [41] F.A. Huaman Mamani, *Estudio de compuestos de composición eutéctica del sistema ternario Al_2O_3 - M_2O_3 - ZrO_2 ($M = Y, Er$)*.
- [42] R. Schaller, *Mechanical spectroscopy of the high-temperature brittle-to-ductile transition in ceramics and cermets*, Journal of alloys and compounds, **310** (2000) 7-15.
- [43] J. Crampon, R. Duclos, N. Rakotoharisoa, *Creep behaviour of $Si_3N_4/Y_2O_3/Al_2O_3/AlN$ alloys*, Journal of materials science, **28** (1993) 909-916.
- [44] E.E. Boakye, P. Mogilevsky, T.A. Parthasarathy, K.A. Keller, R.S. Hay, M.K. Cinibulk, *Processing and testing of $RE_2Si_2O_7$ fiber-matrix interphases for SiC-SiC composites*, Journal of the American Ceramic Society, **99** (2016) 415-423.

- [45] K. Schlichting, N. Padture, P. Klemens, *Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia*, Journal of materials science, **36** (2001) 3003-3010.
- [46] D.R. Clarke, *Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings*, Surface and Coatings Technology, **163** (2003) 67-74.
- [47] R.P. Tye, *Thermal conductivity*, Academic Press 1969.
- [48] D.R. Clarke, S.R. Phillpot, *Thermal barrier coating materials*, Materials today, **8** (2005) 22-29.
- [49] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, *Zirconates as new materials for thermal barrier coatings*, Journal of the American Ceramic Society, **83** (2000) 2023-2028.
- [50] Z. Sun, Y. Zhou, J. Wang, M. Li, *Thermal properties and thermal shock resistance of γ -Y₂Si₂O₇*, Journal of the American Ceramic Society, **91** (2008) 2623-2629.
- [51] <http://www.ceramics.org/publications/ceramicpropertiesdatabases.aspx>.

Capítulo 6 Durabilidad ambiental

Capítulo 6 Durabilidad ambiental

6.1 Introducción	120
6.2 Antecedentes	121
6.3 Procedimiento experimental.....	123
6.3.1 Interacción Y_2SiO_5 -CMAS en forma de polvo.....	123
6.3.2 Reacción en la intercara Y_2SiO_5 -CMAS.	124
6.4 Resultados y discusión.....	124
6.4.1 Interacción Y_2SiO_5 -CMAS.....	124
6.4.2 Reacción en la intercara Y_2SiO_5 -CMAS.	130
6.5 Conclusiones.....	136
6.6 Referencias	137

6.1 Introducción.

En este Capítulo se estudia la resistencia del Y_2SiO_5 a la corrosión por aluminosilicatos de calcio y magnesio (CMAS, por sus siglas en inglés). El CMAS proviene de los depósitos salinos y minerales que se forman en el interior de las turbinas y que funden debido a la alta temperatura de operación para dar lugar a una fase vítrea altamente reactiva. Para ello, se ha procedido en primer lugar a sintetizar CMAS en forma pulverulenta a partir de la fusión de óxidos de calcio, magnesio, aluminio y silicio y, posteriormente, se ha estudiado la reacción de este vidrio con el Y_2SiO_5 cuya síntesis se describió en el Capítulo 3. En un primer conjunto de experimentos, se mezclaron homogéneamente polvos de CMAS con Y_2SiO_5 que se calentaron en aire a 1300 °C. Las fases resultantes de esta reacción se estudiaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y calorimetría diferencial de barrido. En un segundo conjunto de experimentos, se depositaron capas homogéneas de CMAS sobre pastillas sinterizadas de Y_2SiO_5 a fin de simular las condiciones de reacción a la que se expondrían los EBCs durante su uso como recubrimiento en componentes de turbinas.

6.2 Antecedentes.

Los silicatos de tierras raras son los principales candidatos a sustituir al BSAS en la tercera generación de EBCs, con la que se pretende aumentar la temperatura de operación en turbinas de gas por encima de 1600 °C [1]. En los EBCs, estos silicatos de tierras raras constituyen la capa exterior de un recubrimiento multicapa que debe diseñarse de forma adecuada para que resista las interacciones termoquímicas que tienen lugar con el sustrato de SiC durante el ciclado térmico que experimentan los componentes de la turbina durante su régimen de operación [2]. Uno de los principales problemas que afectan a la longevidad de los recubrimientos de este tipo, sean de barrera ambiental o de barrera térmica, es la interacción con depósitos de reactivos fundentes que se producen por la acumulación de residuos silíceos en la superficie interior de la turbina (polvo, cenizas o depósitos salinos) procedentes de la corriente de aire de entrada. Estas partículas se adhieren a la superficie caliente de la turbina de gas, produciéndose un fundido vítreo que contiene fundamentalmente aluminosilicatos de magnesio y calcio (CMAS) [3, 4] y que reacciona con las capas exteriores del recubrimiento [5-7]. La degradación del recubrimiento tiene así lugar por varios mecanismos simultáneos: el CMAS en estado líquido puede penetrar en los poros y grietas del recubrimiento, afectando al coeficiente de expansión térmica y al módulo de elasticidad y modificando el estado de tensiones de la multicapa, además de disolver y reprecipitar el material de la capa externa, dando lugar a recesión y delaminación del recubrimiento y produciendo fallos prematuros [6, 8, 9].

El efecto de la corrosión por CMAS se ha estudiado previamente en un amplio rango de materiales y recubrimientos para aplicaciones de alta temperatura. Los primeros estudios sobre este efecto fueron en los recubrimientos de barrera térmica (TBC), como por ejemplo en el material de circonita estabilizada con itria, YSZ [2], donde se produjo una transformación de este material de una fase metaestable tetragonal a una fase monoclinica estable en el que estaba involucrado un mecanismo de disolución-reprecipitación. Un efecto similar se produce en la interacción con recubrimientos de GdZrO₄ [10], donde el CMAS se infiltra rápidamente en la microestructura columnar del recubrimiento disolviéndolo y reprecipitando en una fase secundaria.

Sin embargo, los efectos de las sales de CMAS en los recubrimientos de barrera ambiental no se han estudiado todavía en extensión [11]. Existen algunos estudios iniciales como los de Grant, Kramer *et al.* que estudiaron la interacción del aluminosilicato de estroncio-

bario (BSAS) encontrando que para tiempos de reacción largos (> 4 horas) el CMAS penetraba a través de las juntas de grano, separándolos y disolviéndolos para precipitar en una fase celsiana rica en calcio. Harder *et al.*, en un estudio posterior [5] estudiaron el efecto de la reacción con CMAS en el estado de tensiones de un recubrimiento multicapa basado en BSAS, encontrando que, además del efecto de corrosión producido por la reacción, el estado de tensiones en la capa externa pasaba de compresión a tracción, provocando el fallo prematuro del sistema. Recientemente, Stolzenburg *et al.* [6, 7] llevaron a cabo estudios similares en silicatos de iterbio (Yb_2SiO_5 y $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Estudiaron la exposición de estos candidatos a recubrimientos de barrera ambiental en presencia de CMAS a 1300°C , donde revelaron que se obtenían resultados completamente diferentes en cada uno de ellos. En el caso de Yb_2SiO_5 , este reacciona totalmente con las sales fundidas de CMAS, disolviéndose y reprecipitando en una nueva fase hexagonal $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ en aproximadamente una hora. Sin embargo, en el caso de $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, una tercera parte de este material se disolvía en la matriz fundida de CMAS y reprecipitaba en la misma fase hexagonal que en el caso anterior tras 96 horas de exposición.

En este Capítulo, como se ha mencionado anteriormente, se procederá al estudio del comportamiento a la corrosión del material Y_2SiO_5 frente a sales fundentes basadas en CMAS, para así evaluar su durabilidad ambiental en entornos propios del interior de las turbinas. Concretamente, se estudiará la influencia en la interacción Y_2SiO_5 -CMAS de las rutas de fabricación empleadas en la obtención del material Y_2SiO_5 y la presencia de Y_2O_3 como fase secundaria típica presente durante el proceso de deposición de Y_2SiO_5 como recubrimiento. Como se ha podido comprobar en Capítulos anteriores, los distintos procesos de síntesis y sinterización involucrados en las diferentes rutas de fabricación dan lugar a cambios en algunas características del material tales como porosidad, tamaño de grano o presencia de fases secundarias que afectan a sus propiedades, como la de estudio en este Capítulo, la durabilidad ambiental. En este caso concreto, en el primer estudio sobre la interacción de Y_2SiO_5 -CMAS, se evalúa la influencia del método de síntesis empleado (liofilización y síntesis en estado sólido-líquido usando Al_2O_3 como aditivo), así como la adición de Y_2O_3 como fase secundaria presente en la deposición de Y_2SiO_5 como recubrimiento. En el segundo de ellos, se realizó el estudio de la influencia del método de sinterización (convencional y Spark Plasma Sintering) y la adición de Y_2O_3

sobre distintas pastillas sinterizadas de Y_2SiO_5 en las que depositó CMAS para evaluar el comportamiento en la intercara de la reacción Y_2SiO_5 -CMAS.

6.3 Procedimiento experimental.

6.3.1 Interacción Y_2SiO_5 -CMAS en forma de polvo.

En una primera fase del estudio, se estudió la reacción en mezclas homogéneas de Y_2SiO_5 y CMAS. Para dilucidar el efecto de los aditivos de sinterización en el proceso, se estudiaron dos polvos de Y_2SiO_5 , uno con 3% de Al_2O_3 como aditivo [12-14] y Y_2SiO_5 puro obtenido por liofilización [12-14]. El método de síntesis de ambos polvos se describe en el Capítulo 3. El CMAS se fabricó con una composición de 33CaO-9MgO-13AlO_{1.5}-45SiO₂ siguiendo el procedimiento descrito por Stolzenburg *et. al.* [6] y se molió hasta un tamaño de partícula de 50 μm . El punto de fusión del compuesto vítreo CMAS es aproximadamente 1230 °C [5, 15]. Se prepararon tres diferentes mezclas de polvos (Tabla 6.1):

Mezcla	A	B	C
Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3)	70	-	65
Y_2SiO_5 (liofilizado)	-	70	-
CMAS	30	30	30
Y_2O_3	-	-	5

Tabla 6.1 Composición en % p/p de las mezclas empleadas para la interacción Y_2SiO_5 -CMAS.

Las mezclas A y B se compararon para estudiar la influencia de la alúmina como aditivo de síntesis por reacción en estado sólido-líquido en la interacción Y_2SiO_5 -CMAS. En los EBCs depositados por *plasma-spray* es habitual encontrar Y_2O_3 sin reaccionar [16-18], por lo que, a fin de emular la composición de la capa externa de un recubrimiento real, se preparó la mezcla C con un 5% de Y_2O_3 . Estas mezclas se molieron a mano en un mortero de alúmina y se hicieron reaccionar a 1300 °C en un crisol de platino. La reacción se produjo en aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min a diferentes tiempos de 1 minuto, 1 hora y 4 horas.

Para estudiar la termodinámica de esta reacción, se han llevado a cabo unos ensayos mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido de una cantidad pequeña de las diferentes mezclas A, B y C desde temperatura ambiente hasta 1300 °C en aire. Dichos

ensayos se han realizado en un equipo Q600SDT (en el que se colocaba un crisol de platino vacío de referencia, para corregir las curvas de DSC con la línea base de este crisol vacío). El procedimiento experimental procedió como se indica a continuación:

Se pesaron ~20 mg (para evitar efectos adicionales asociados a la masa y la transferencia de calor) de las diferentes mezclas A, B y C, se colocaron en un crisol de platino y finalmente se calentaron hasta 1300 °C en aire a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min.

6.3.2 Reacción en la intercara Y_2SiO_5 -CMAS.

Para emular el efecto de la reacción Y_2SiO_5 /CMAS sobre un recubrimiento, se depositó polvo de CMAS sobre muestras sinterizadas de Y_2SiO_5 . Se escogieron tres sustratos diferentes:

- Muestra D: Y_2SiO_5 sintetizado por reacción en estado sólido y sinterizado convencionalmente (~90% de densidad relativa).
- Muestra E: Y_2SiO_5 con precursor Y_2O_3 sin reaccionar sintetizado por reacción en estado sólido sinterizado convencionalmente. Es levemente poroso (~85% de densidad relativa).
- Muestra F: Y_2SiO_5 obtenido por liofilización y sinterizado por Spark Plasma Sintering (~95% de la densidad relativa).

En el caso de las muestras D y E, se realizó una perforación cilíndrica de 1,5 mm de diámetro y 1,2 mm de profundidad en los sustratos usando una prensa ultrasónica. Dicha perforación se rellenó con CMAS hasta una carga 35mg/cm² siguiendo estudios anteriores [19]. En la muestra F fue imposible realizar la perforación sin romper el sustrato, por lo que se preparó una suspensión de CMAS en etanol que se depositó sobre la superficie de los sustratos con una espátula, con una carga de CMAS similar. Una vez depositado el CMAS sobre los sustratos de Y_2SiO_5 , estos se llevaron a 1300 °C en aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, a diferentes tiempos de reacción de 1 minuto, 4, 24 y 96 horas.

6.4 Resultados y discusión.

6.4.1 Interacción Y_2SiO_5 -CMAS.

El análisis de las fases cristalinas resultantes de esta interacción se ha realizado mediante difracción de Rayos X (XRD). En primer lugar, se muestran los difractogramas de las

mezclas de polvos de las distintas muestras de Y_2SiO_5 con las sales vítreas de CMAS en la Fig. 6.1, antes de reaccionar.

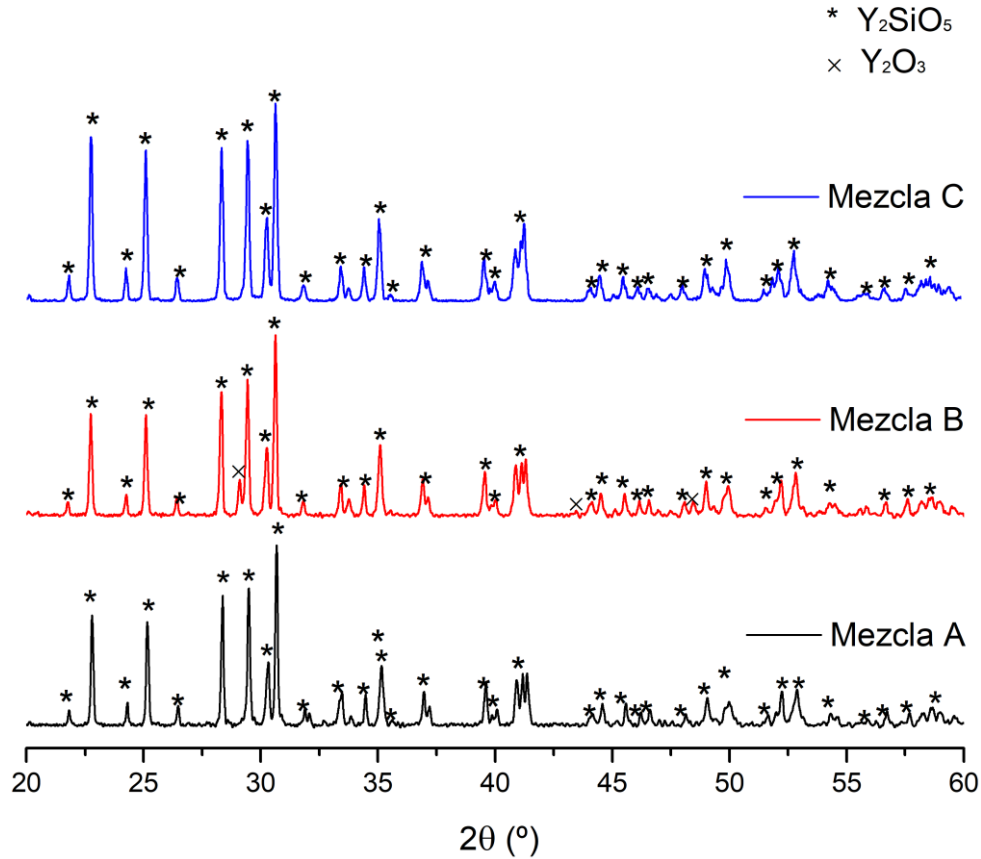
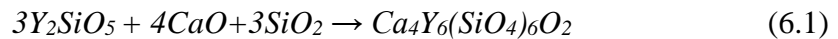


Fig. 6.1 Difractogramas de los polvos precursores de Y_2SiO_5 de las mezclas A, B y C para la interacción Y_2SiO_5 -CMAS.

Para observar el comienzo de la interacción entre Y_2SiO_5 y las sales vítreas de CMAS a 1300 °C en aire, se presentan los difractogramas de la mezcla A tras reaccionar un minuto, una hora y cuatro horas en la Fig. 6.2. Como se observa en dichos difractogramas, la única fase presente corresponde a $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O_2$, análoga a la observada por Grant *et al.* [20]. La posible reacción propuesta para la formación de este compuesto de $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O_2$ resultado de la interacción Y_2SiO_5 -CMAS es la siguiente:



En el difractograma se observa también la presencia de $Y_2Si_2O_7$, que es conocido por aparecer típicamente como fase secundaria de la reacción en estado sólido de la síntesis de Y_2SiO_5 [12]. Esto es debido a SiO_2 presente que se aporta en exceso procedente de CMAS que reacciona con Y_2SiO_5 obtenido por reacción estado sólido-líquido, produciendo una proporción pequeña de $Y_2Si_2O_7$ según la siguiente reacción:



Es evidente la ausencia de Y_2SiO_5 tras sólo un minuto de reacción, lo que indica que la reacción entre el Y_2SiO_5 y la sal fundida de CMAS tiene lugar casi instantáneamente, no observándose cambios a tiempos de reacción superiores.

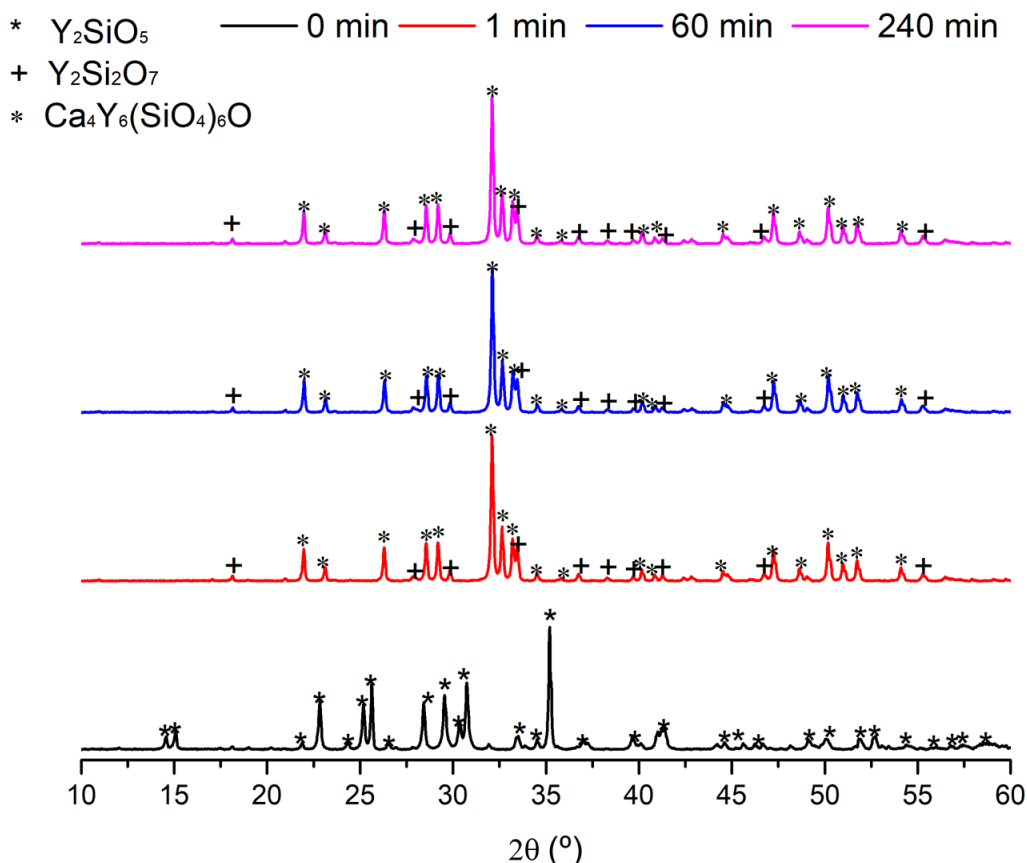


Fig. 6.2 Difractogramas de la fase resultante correspondiente a $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$ de la interacción de Y_2SiO_5 -CMAS de la mezcla A en aire a 1300 °C inicialmente y tras 1 minuto, 1 y 4 horas.

En la Fig. 6.3 se presentan los difractogramas de las diferentes mezclas A, B y C tras reaccionar a 1300 °C en aire durante 4 horas. La comparación de la composición final de las mezclas A y C muestra que no hay diferencias entre ellas, lo que nos indica que la presencia de alúmina como aditivo de reacción no tiene efecto alguno. En ambos casos, se obtiene como fase cristalina principal $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$ y $Y_2Si_2O_7$ como fase secundaria. En el caso de la muestra de Y_2SiO_5 sintetizada mediante liofilización (mezcla C) la única fase que aparece es $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$.

Por tanto, se puede concluir de las dos figuras anteriores, que debido a la reacción tan intensa entre Y_2SiO_5 y CMAS en las distintas mezclas A, B y C, a partir de 1 minuto se produce la reacción completa del Y_2SiO_5 para producir esta fase hexacelsiana modificada basada en calcio, $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$.

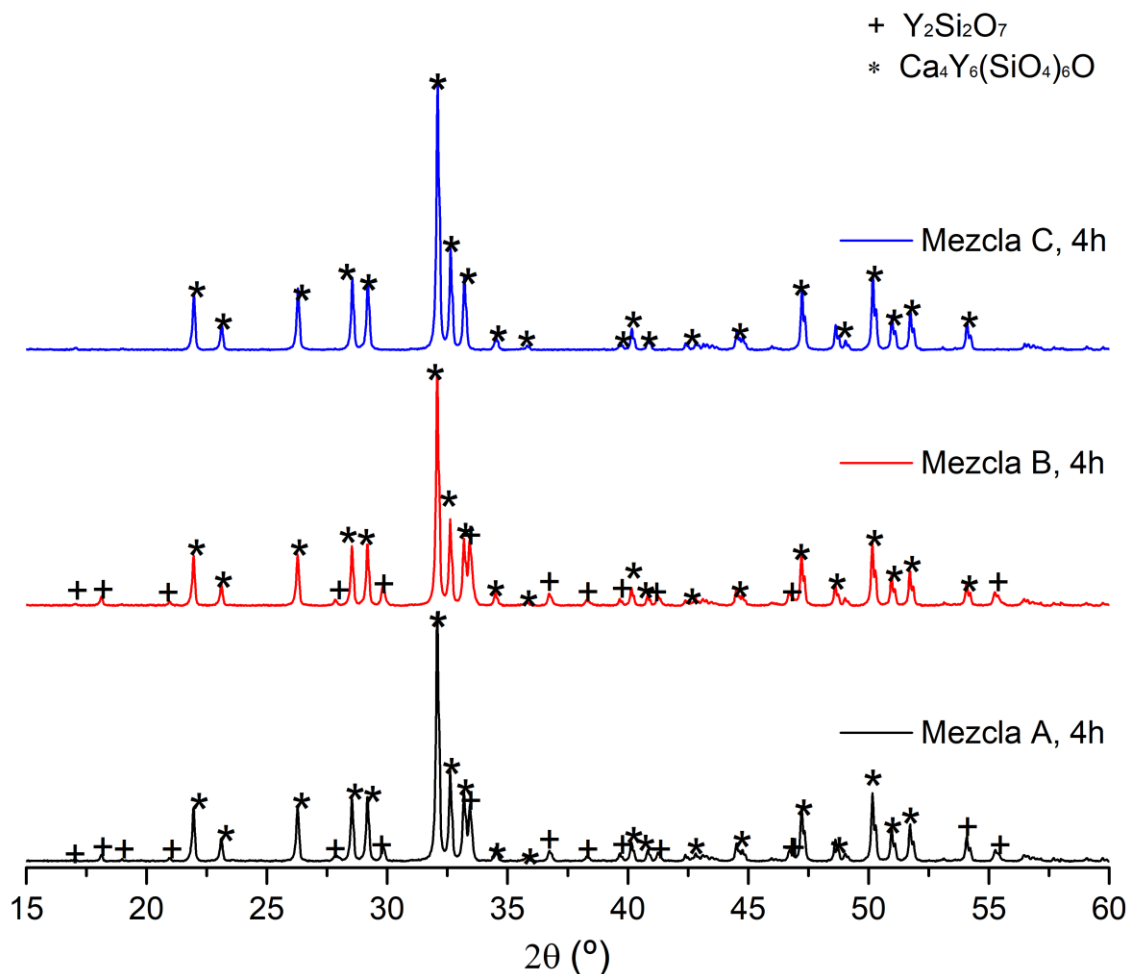


Fig. 6.3 Difractogramas de la interacción Y_2SiO_5 -CMAS de las diferentes mezclas A, B y C a 1300°C en aire tras 4 horas.

Las curvas de DSC de los polvos de CMAS y de las mezclas A, B y C realizadas desde temperatura ambiente hasta 1300°C se muestran en la Fig. 6.4. La curva DSC de los polvos de las sales vítreas de CMAS presenta dos picos exotérmicos a 1000 y 1050°C correspondientes a la nucleación y cristalización de dióxidos [21] y un gran pico endotérmico a aproximadamente 1230°C que corresponde al punto de fusión de los polvos de CMAS [5, 15]. Las mezclas A, B y C muestran el mismo pico exotérmico correspondiente a la formación del dióxido. Sin embargo, en todas las mezclas no aparece el segundo pico exotérmico correspondiente a la cristalización de los dióxidos. Una posible explicación de este fenómeno es debido a que los dióxidos en la primera etapa de calentamiento de CMAS, comienzan a reaccionar con los polvos de Y_2SiO_5 presentes alrededor, formándose así $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ en lugar de producirse el proceso de cristalización de los dióxidos. Esto puede confirmarse por la presencia de un pico endotérmico a 1180°C relacionado posiblemente con la formación de $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$.

Finalmente, todas las mezclas presentan un pico endotérmico a 1230 °C correspondiente al punto de fusión de los polvos de CMAS remanentes que no han reaccionado.

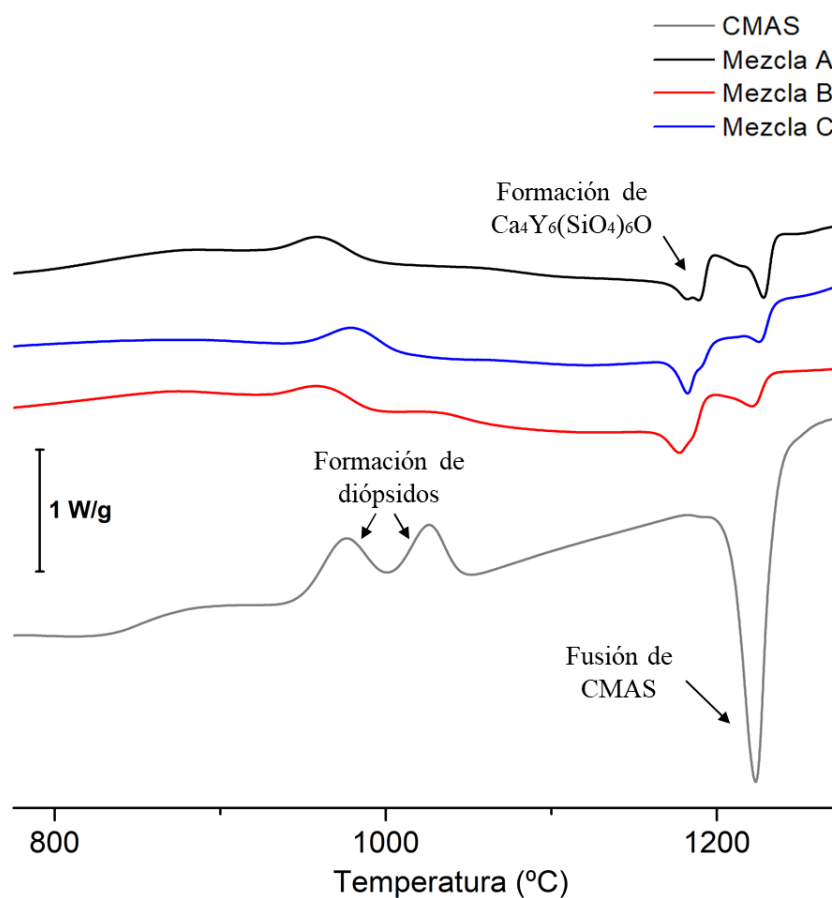


Fig. 6.4 Curvas DSC de la interacción Y_2SiO_5 -CMAS para las diferentes mezclas A, B y C.

El valor de la entalpía de la reacción de la formación de $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ se estimó integrando la curva de flujo de calor correspondiente al pico de temperatura de la formación de $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$. La Tabla 1 muestra los valores de entalpía de reacción para la formación de $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ en las mezclas A, B y C. Tras comprobar los valores, se puede concluir que no existe una influencia significativa del método de síntesis de Y_2SiO_5 o la presencia de Y_2O_3 en la reacción de formación de $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$.

Mezcla	ΔH (J/g)
A	27,04
B	27, 87
C	32,80

Tabla 6.2 Valores de la entalpía de reacción de la formación del compuesto $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ para las diferentes mezclas de la interacción.

La Fig. 6.5a muestra una imagen de SEM de la mezcla A tras 1 minuto a 1300 °C. Puede observarse la presencia de zonas perfectamente definidas del vidrio de CMAS, donde los cristales de Y_2SiO_5 se están disolviendo en la matriz vítrea de CMAS (Fig.6.5b) y posteriormente, reprecipitando en cristales hexagonales con forma de aguja correspondientes a la fase hexacelsiana $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$, como se puede apreciar en la Fig. 6.6. Este mecanismo de disolución-reprecipitación es similar al descrito en varios trabajos previos sobre la interacción del CMAS con silicatos y aluminosilicatos [2, 10, 11]. Tras largos tiempos de exposición, como por ejemplo después de 4 horas a 1300 °C, se produjo un aumento de la longitud de estos precipitados hexagonales con forma de aguja como se puede apreciar en la micrografía de la Fig.6.6. Por tanto, el tiempo de reacción afecta al tamaño de estos precipitados hexagonales con forma de aguja, pero no a la morfología de la fase. Esta es consistente con la estructura cristalina hexagonal de la fase hexacelsiana $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ [22].

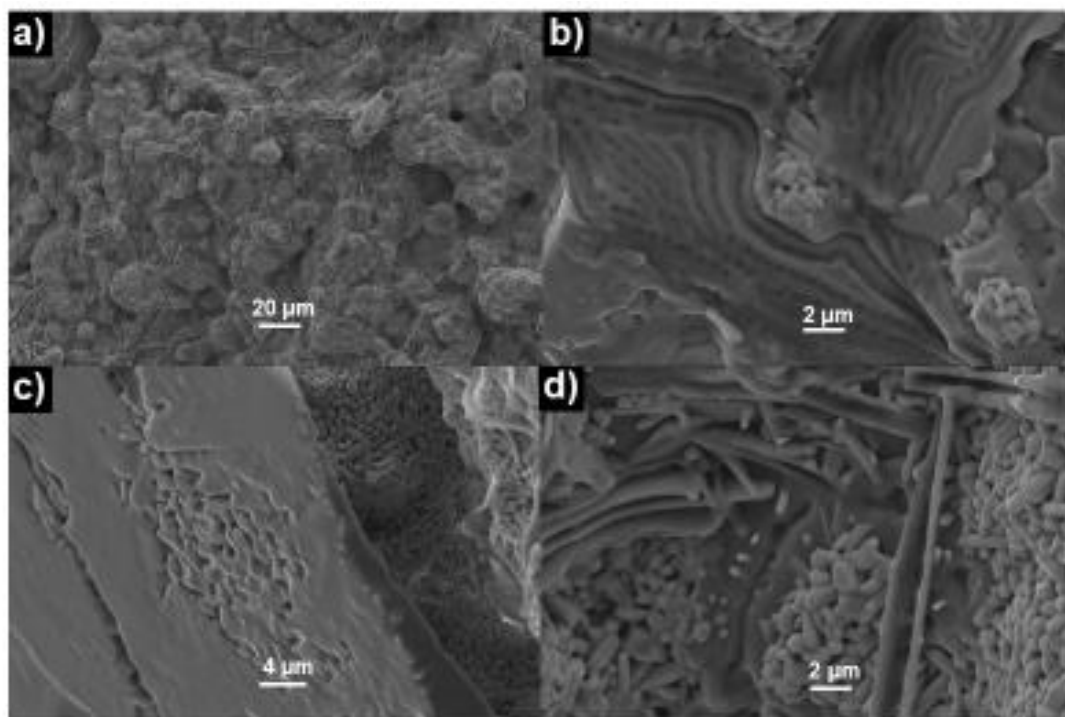


Fig. 6.5 Micrografía SEM de la interacción Y_2SiO_5 -CMAS de la mezcla A tras 1 min en el que se observa el mecanismo de solución-reprecipitación. Inicialmente, se produce la disolución de los cristales de Y_2SiO_5 (Fig. 6.5a) en la matriz vítrea de CMAS (Fig. 6.5b), para producirse posteriormente el mecanismo de solución-reprecipitación (Fig. 6.5c) y formar finalmente los nuevos cristales correspondientes a la fase hexacelsiana de $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ (Fig. 6.5d).

La Fig. 6.6 presenta una comparación morfológica de los precipitados hexagonales con forma de aguja de $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ de las mezclas A, B y C tras 4 horas a 1300°C . En ella, no hay evidencia de alguna diferencia significativa de forma o tamaño de estos precipitados hexagonales con forma de aguja y, por tanto, no se aprecia ninguna influencia de los ya mencionados factores de este estudio.

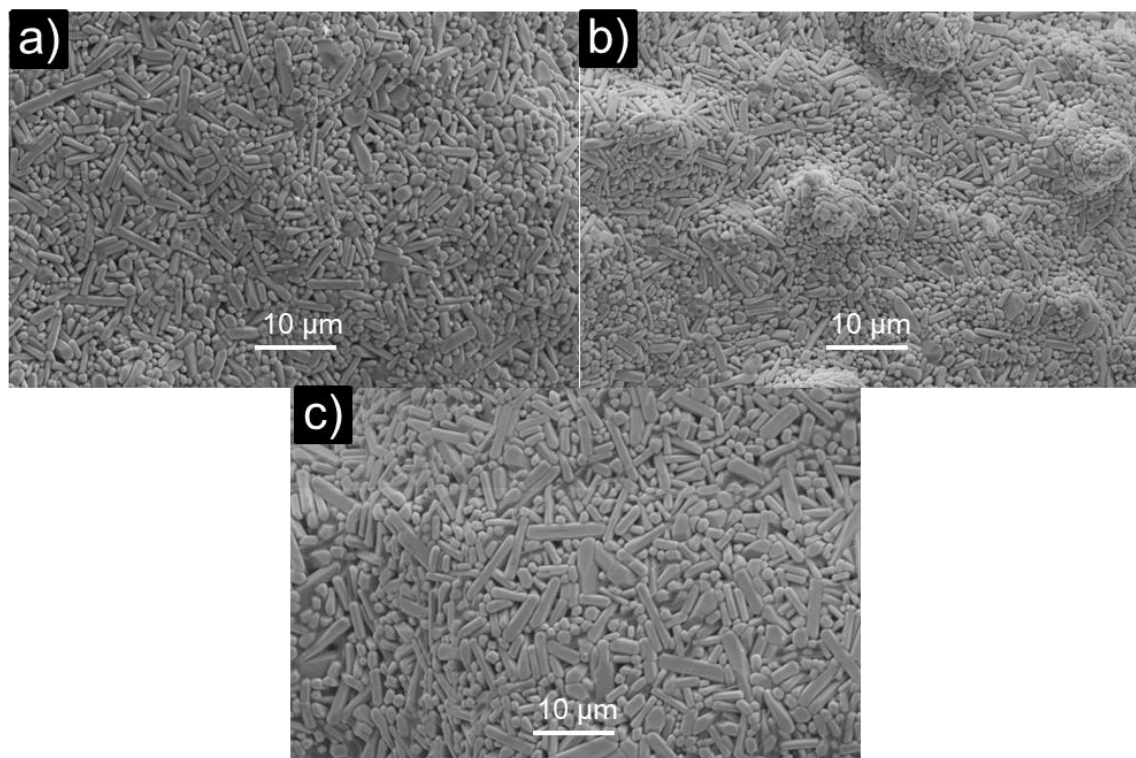


Fig. 6.6 Micrografía SEM de los precipitados hexagonales con forma de aguja correspondientes a la fase $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ de la interacción Y_2SiO_5 -CMAS de las mezclas A, B y C tras 4 horas a 1300°C en aire.

6.4.2 Reacción en la intercara Y_2SiO_5 -CMAS.

Después de la reacción del CMAS con los sustratos de Y_2SiO_5 a alta temperatura, estas muestras se cortaron transversalmente y se pulieron cuidadosamente para poder observarlas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y realizar un análisis composicional mediante espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EDX).

La Fig. 6.7 muestra el efecto de la interacción con CMAS en la muestra D. Al inicio, se puede observar el comienzo del proceso de fusión de los polvos de CMAS tras un minuto empezando a apreciarse la presencia de unas cavidades en forma de burbuja. Después de 4 horas de exposición, la muestra contenía una cantidad significativa de vidrio residual en la perforación, además de un aumento del número de burbujas mencionadas anteriormente. A tiempos más largos, 24 y 96 horas se observa cuánto ha avanzado y progresado la reacción dentro de la perforación. Pudiéndose apreciar como el estado de la muestra tras 96 horas es igual que el de 24 horas, sugiriendo que no hay más avance de la reacción tras 24 horas.

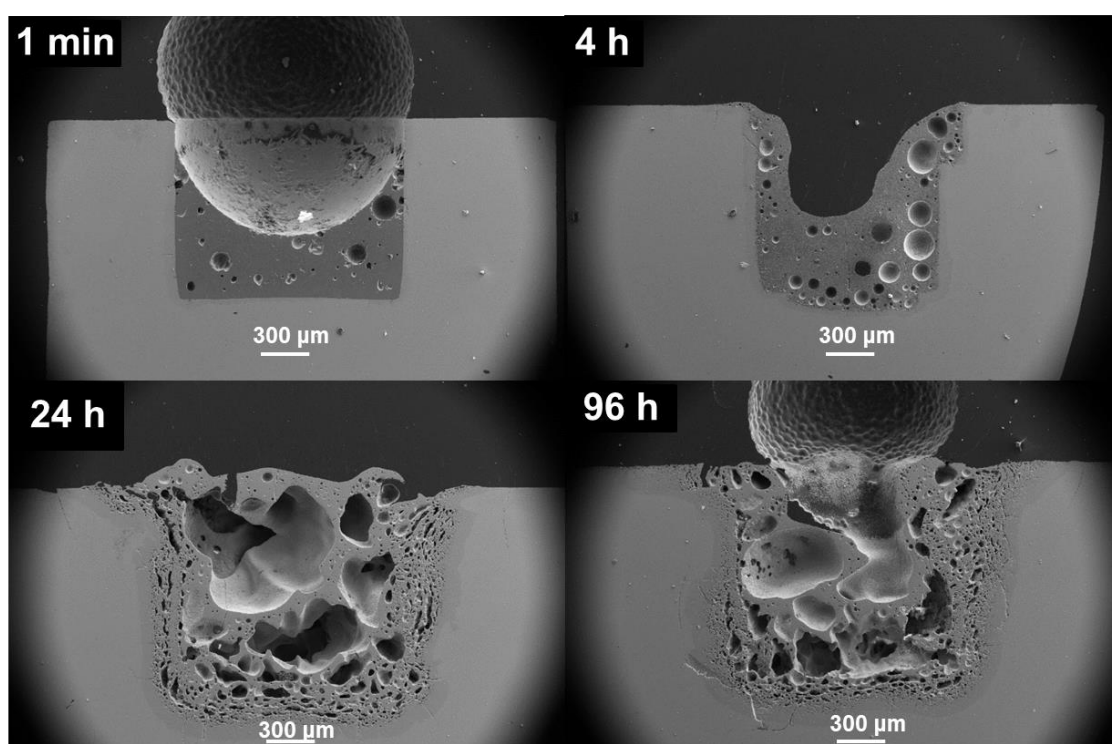


Fig. 6.7 Micrografía SEM de la sección transversal de la muestra D tras 1300 °C en aire a diferentes tiempos: 1 minuto, 4, 24 y 96 horas.

En la Fig. 6.8, se muestra una imagen ampliada del interior de estas burbujas en las que se aprecia los precipitados hexagonales con forma de aguja en el vidrio residual, lo que indica la disolución del Y_2SiO_5 en la matriz vítrea de CMAS. Además en esta última, también se pueden observar estos precipitados en el material de Y_2SiO_5 . Por tanto, se vuelve a confirmar la fuerte reacción de Y_2SiO_5 para formar la fase hexacelsiana de $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$.

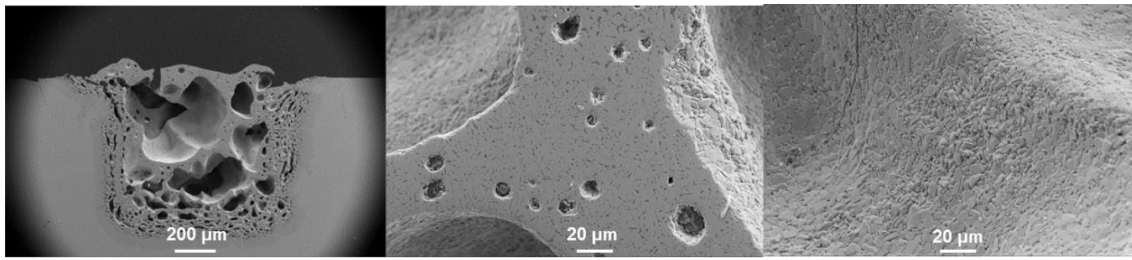


Fig. 6.8 Micrografía SEM de la sección transversal de la muestra D tras 1300 °C en aire tras 24 horas.

Para determinar de forma aproximada la composición de estos precipitados presentes en la fase vítrea, se realizó un análisis mediante EDX en la intercara de la muestra de un minuto para identificar los elementos presentes en dichos precipitados hexagonales en forma de aguja (Fig. 6.9). El mapa composicional mediante EDX muestra que estos precipitados presentan regiones ricas en Ca, Si sin apenas Mg y Al. Lo que confirma en la formación el compuesto $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ a través de un mecanismo de disolución-reprecipitación.

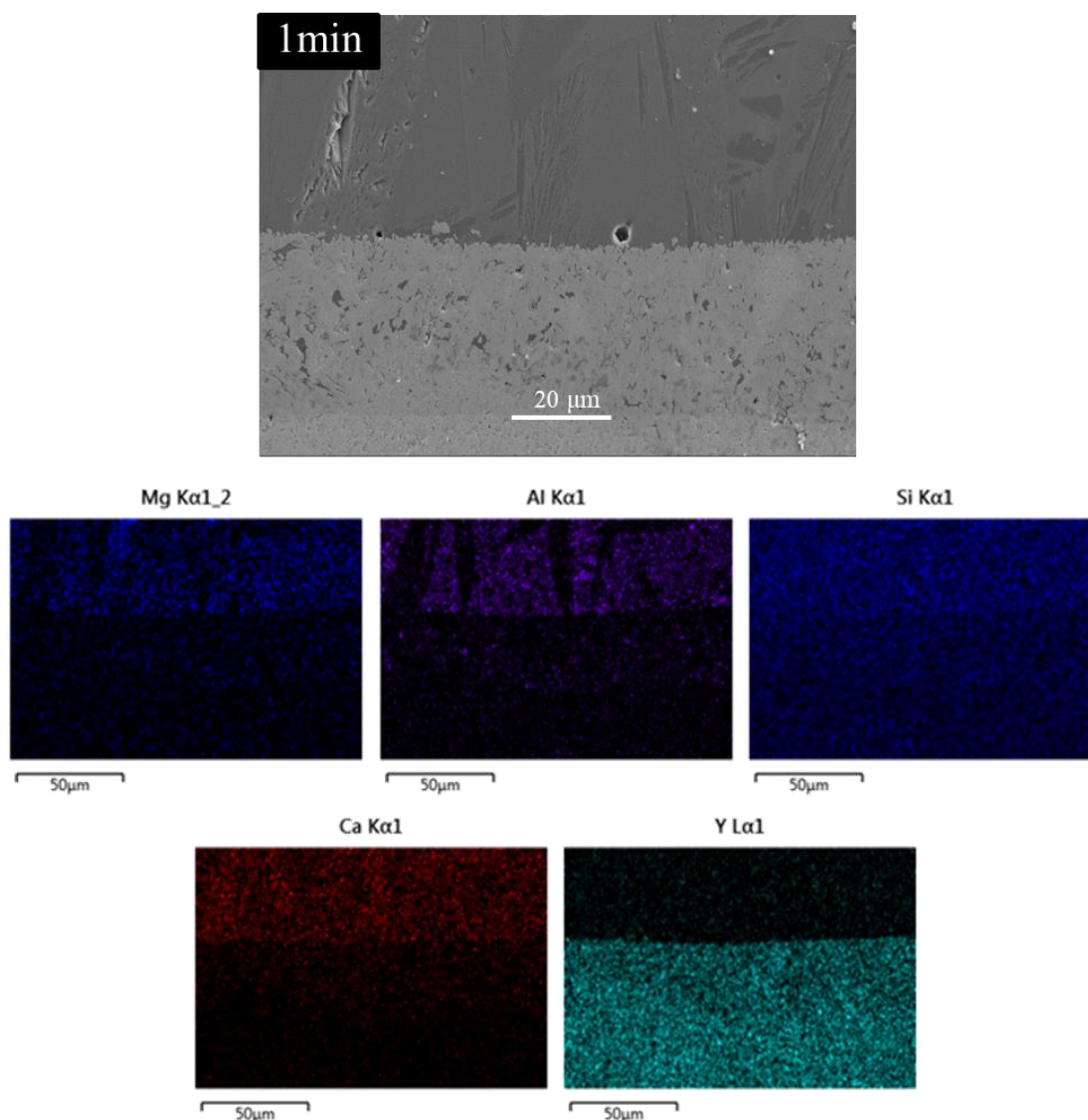


Fig. 6.9 Mapa composicional mediante análisis EDX de la sección transversal de la muestra D tras 1300 °C en aire tras 1 minuto.

La Fig. 6.10 muestra la exposición a 1300 °C en aire a diferentes tiempos de la muestra E. Comparando esta muestra con la anterior D, se puede observar que existen menos residuos vítreos o vidrio remanente. Esto se debe a que esta muestra presenta mayor porosidad y el vidrio de CMAS es capaz de penetrar más fácilmente a través de los poros de la muestra para reaccionar con la misma. Además, en la zona de reacción se observa de nuevo la fase hexacelsiana $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ en forma de precipitados aciculares. Al igual que en el caso anterior, no hay más extensión de la zona de reacción tras 24 horas ya que la carga de CMAS adicionada es la misma, y no se produce mayor avance de la reacción a través de la muestra. Por consiguiente, se puede concluir de este hecho, que el

avance de zona de reacción en Y_2SiO_5 está claramente influenciada por la porosidad de la muestra, y esta última a su vez, de la ruta de proceso de obtención de Y_2SiO_5 .

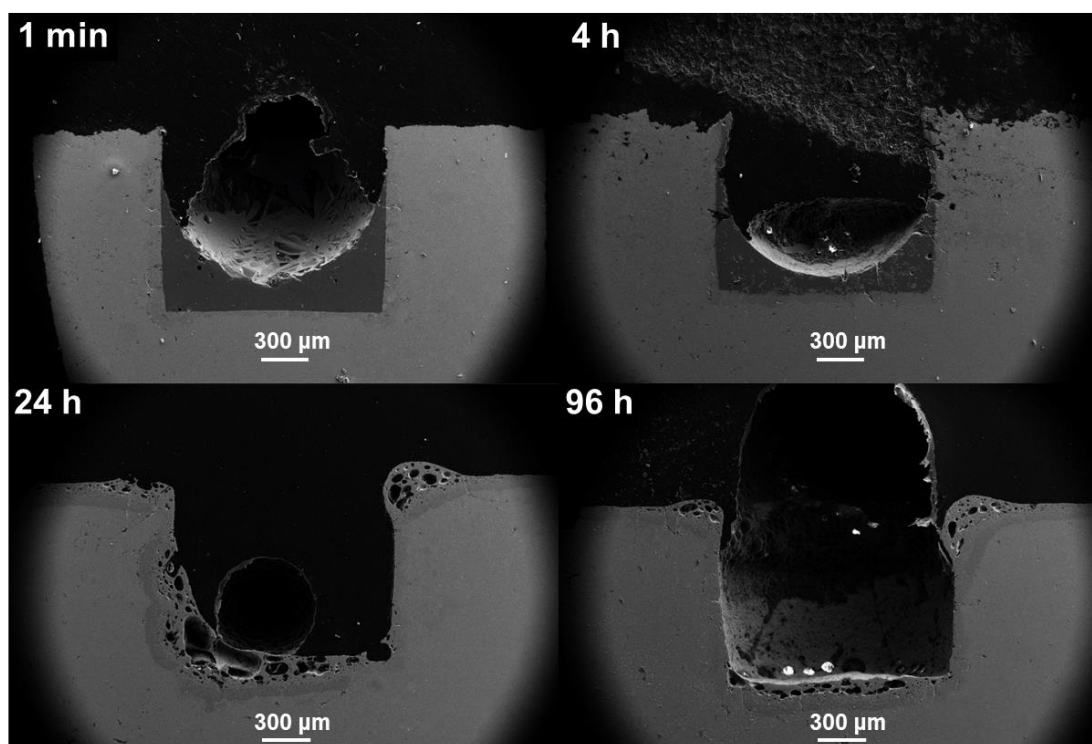


Fig. 6.10 Micrografía SEM de la sección transversal de la muestra E tras 1300 °C en aire a diferentes tiempos: 1 minuto, 4, 24 y 96 horas.

Por último, la exposición frente a CMAS de la última muestra de Y_2SiO_5 a 1300 °C en aire a diferentes tiempos se muestra en la Fig. 6.11. En este caso y por la dificultad de perforar el sustrato sin romperlo, se optó por depositar el CMAS directamente sobre la superficie, como se explicó anteriormente. Debido a su alta densidad, la muestra F se comporta de forma similar a la muestra D. Al no existir poros que favorezcan la infiltración del CMAS dando lugar a una reacción en volumen, la disolución del silicato ocurre sólo en la interfase vidrio-sustrato, ralentizándose enormemente el proceso. En cualquier caso, se forman los mismos precipitados hexagonales en forma de aguja correspondientes a la fase $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$, tal y como se puede observar en la Fig. 6.12.

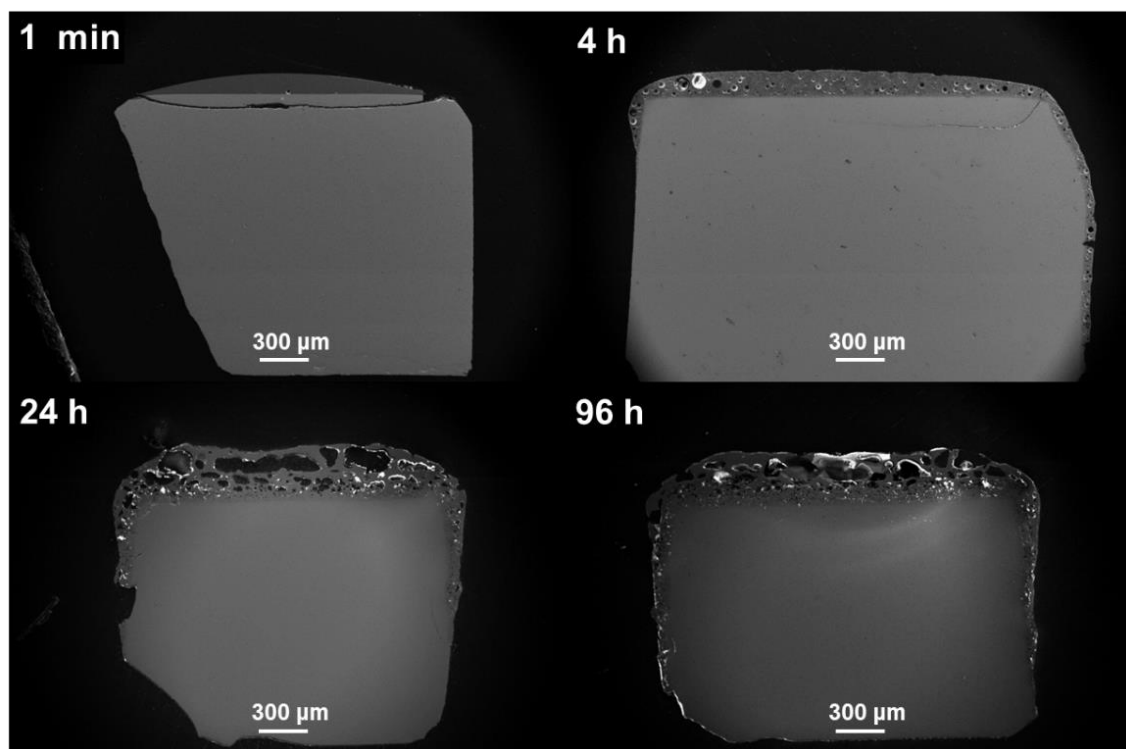


Fig. 6.11 Micrografía SEM de la sección transversal de la muestra F tras 1300 °C en aire a diferentes tiempos: 1 minuto, 4, 24 y 96 horas.

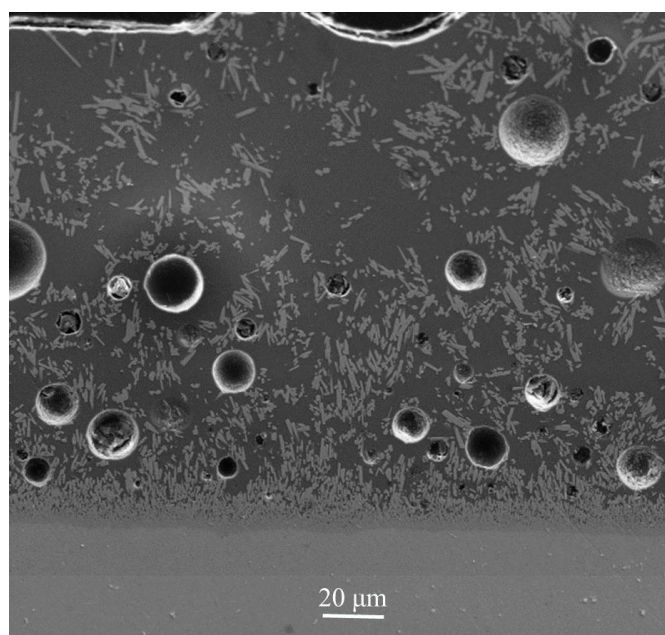


Fig. 6.12 Micrografía SEM de la sección transversal de la intercara de la muestra F tras 1300 °C en aire tras 4 horas.

6.5 Conclusiones.

Se ha estudiado la durabilidad ambiental de diferentes muestras de Y_2SiO_5 para su posible aplicación como recubrimiento de barrera ambiental en turbinas de gas. Dicho estudio se ha llevado a cabo a partir de su interacción con sales basadas en aluminosilicatos de calcio y magnesio, más conocidas como CMAS, presentes en las turbinas de gas para dicha aplicación. Además, se ha estudiado la posible influencia de la ruta de procesado de este material sobre la durabilidad ambiental. Los resultados se muestran a continuación:

Un primer estudio ha consistido en la interacción Y_2SiO_5 -CMAS mediante el calentamiento a 1300 °C en aire a diferentes tiempos de una mezcla de diferentes muestras de Y_2SiO_5 con CMAS. El análisis mediante difracción de rayos X (XRD), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM) revelaron que, en todos los casos, independientemente de la ruta de procesado, existe una fuerte y rápida reacción entre Y_2SiO_5 y CMAS produciendo unos precipitados alargados en forma hexagonal correspondiente a la fase hexacelsiana de $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$, resultantes de un mecanismo de solución-reprecipitación del material Y_2SiO_5 en la matriz vítrea de CMAS.

El segundo estudio en el que se evaluó el comportamiento de la reacción entre Y_2SiO_5 y CMAS en la intercara se llevó a cabo perforando distintas muestras sólidas y compactas de Y_2SiO_5 , rellenando dicha perforación con una carga de CMAS de 35 g/cm² (concentración aproximada presente en una turbina de gas) y finalmente calentando dicha muestra sólida de Y_2SiO_5 con CMAS a 1300 °C en aire. Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica (SEM) y espectroscopía de energía dispersada de Rayos X (EDX) mostraron que la porosidad de la muestra, dependiente de la ruta de procesado de la misma, es un factor importante que refuerza la zona de reacción permitiendo a la fase vítrea de CMAS penetrar a través de los poros y disolver Y_2SiO_5 para formar la fase hexacelsiana de $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$. El análisis mediante EDX reveló la presencia de calcio en estos precipitados hexagonales con forma de aguja, confirmando así la fase hexacelsiana de $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$.

6.6 Referencias.

- [1] K.N. Lee, D.S. Fox, N.P. Bansal, *Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, **25** (2005) 1705-1715.
- [2] S. Krämer, J. Yang, C.G. Levi, C.A. Johnson, *Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) deposits*, Journal of the American Ceramic Society, **89** (2006) 3167-3175.
- [3] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D. Clarke, C. Levi, J. Hutchinson, A. Evans, *Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration*, Materials Science and Engineering: A, **490** (2008) 26-35.
- [4] K.M. Grant, S. Krämer, J.P. Löfvander, C.G. Levi, *CMAS degradation of environmental barrier coatings*, Surface and Coatings Technology, **202** (2007) 653-657.
- [5] B.J. Harder, J. Ramírez- Rico, J.D. Almer, K.N. Lee, K.T. Faber, *Chemical and mechanical consequences of environmental barrier coating exposure to calcium–magnesium–aluminosilicate*, Journal of the American Ceramic Society, **94** (2011).
- [6] F. Stolzenburg, M. Johnson, K. Lee, N. Jacobson, K. Faber, *The interaction of calcium–magnesium–aluminosilicate with ytterbium silicate environmental barrier materials*, Surface and Coatings Technology, **284** (2015) 44-50.
- [7] F. Stolzenburg, P. Kenesei, J. Almer, K.N. Lee, M.T. Johnson, K.T. Faber, *The influence of calcium–magnesium–aluminosilicate deposits on internal stresses in Yb₂Si₂O₇ multilayer environmental barrier coatings*, Acta Materialia, **105** (2016) 189-198.
- [8] J. Webster, M. Westwood, F. Hayes, R. Day, R. Taylor, A. Duran, M. Aparicio, K. Rebstock, W. Vogel, *Oxidation protection coatings for C/SiC based on yttrium silicate*, Journal of the European Ceramic Society, **18** (1998) 2345-2350.
- [9] M. Aparicio, A. Duran, *Yttrium silicate coatings for oxidation protection of carbon–silicon carbide composites*, Journal of the American Ceramic Society, **83** (2000) 1351-1355.
- [10] S. Krämer, J. Yang, C.G. Levi, *Infiltration- inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts*, Journal of the American Ceramic Society, **91** (2008) 576-583.
- [11] K.M. Grant, S. Krämer, J.P. Löfvander, C.G. Levi, *CMAS degradation of environmental barrier coatings*, Surface and Coatings Technology, **202** (2007) 653-657.
- [12] M. Aparicio, R. Moreno, A. Duran, *Colloidal stability and sintering of yttria–silica and yttria–silica–alumina aqueous suspensions*, Journal of the European Ceramic Society, **19** (1999) 1717-1724.

- [13] A. Chesnaud, C. Bogicevic, F. Karolak, C. Estournès, G. Dezanneau, *Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combined use of freeze-drying and spark-plasma sintering*, Chemical Communications, (2007) 1550-1552.
- [14] A. Chesnaud, G. Dezanneau, C. Estournès, C. Bogicevic, F. Karolak, S. Geiger, G. Geneste, *Influence of synthesis route and composition on electrical properties of $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$ oxy-apatite compounds*, Solid State Ionics, **179** (2008) 1929-1939.
- [15] C.G. Levi, J.W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Sétif, C.A. Johnson, *Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits*, MRS bulletin, **37** (2012) 932-941.
- [16] J.-F. Huang, H.-J. Li, X.-R. Zeng, K.-Z. Li, *Yttrium silicate oxidation protective coating for SiC coated carbon/carbon composites*, Ceramics International, **32** (2006) 417-421.
- [17] F. Smeacetto, M. Ferraris, M. Salvo, S. Ellacott, A. Ahmed, R. Rawlings, A. Boccaccini, *Protective coatings for carbon bonded carbon fibre composites*, Ceramics International, **34** (2008) 1297-1301.
- [18] Y. Ogura, M. Kondo, T. Morimoto, A. Notomi, S. Takahiro, *Oxidation behavior of $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{SiC}$ coatings in low pressures of oxygen*, JOURNAL OF THE JAPAN INSTITUTE OF METALS, **65** (2001) 13-20.
- [19] A. Aygun, A.L. Vasiliev, N.P. Padture, X. Ma, *Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits*, Acta Materialia, **55** (2007) 6734-6745.
- [20] K.M. Grant, S. Krämer, G.G. Seward, C.G. Levi, *Calcium–Magnesium Alumino-Silicate Interaction with Yttrium Monosilicate Environmental Barrier Coatings*, Journal of the American Ceramic Society, **93** (2010) 3504-3511.
- [21] M.P. Borom, C.A. Johnson, L.A. Peluso, *Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings*, Surface and Coatings Technology, **86** (1996) 116-126.
- [22] P. Hartman, W. Perdok, *On the relations between structure and morphology of crystals. I*, Acta Crystallographica, **8** (1955) 49-52.

Capítulo 7 Conclusiones generales

Este trabajo se ha basado en la obtención de un material cerámico puro y denso de ortosilicato de itrio, Y_2SiO_5 , mediante distintos métodos de síntesis y sinterización para evaluar las propiedades fundamentales, tales como su comportamiento termomecánico, térmico y durabilidad ambiental, esenciales para su aplicación de recubrimiento de barrera ambiental en aplicaciones a alta temperatura. Así como también se ha procedido al estudio de la influencia del proceso de fabricación en tales propiedades mencionadas anteriormente. Las principales conclusiones obtenidas se citan a continuación:

Con respecto a la primera parte del proceso de fabricación que conlleva la síntesis de este material de Y_2SiO_5 , hay que indicar lo siguiente:

Se ha llevado a cabo la síntesis para la obtención de polvos de Y_2SiO_5 por dos vías distintas: la reacción en estado sólido (con y sin aditivos) y la liofilización. Se han caracterizado los polvos resultantes obtenidos mediante las técnicas de difracción de Rayos X (XRD) y distribución granulométrica para realizar un análisis cristalino y de tamaño de partícula de los mismos. También se ha realizado un estudio de la termodinámica en dicho proceso de síntesis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis del tamaño de partícula muestra que se ha producido una reducción del tamaño de partícula bastante importante (casi un orden de magnitud inferior) mediante molienda de las partículas de los precursores para producir una mezcla homogénea previa a la calcinación. Tras la calcinación, se obtiene una distribución idéntica de los tamaños de partícula de los polvos producto de la calcinación, Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) obtenidos. El tamaño medio final de las partículas tras la calcinación en ambas muestras Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) y Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) es $\sim 1 \mu\text{m}$.

El análisis de productos cristalinos mediante difracción de Rayos X revela que la principal fase formada por reacción en estado sólido es el polimorfo de alta temperatura del ortosilicato de itrio, $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$. Para el caso de Al_2O_3 como aditivo, se obtiene únicamente esa fase anteriormente dicha, mientras que en el caso de LiYO_2 como aditivo, se obtiene además una fase secundaria de Y_2O_3 procedente de la descomposición de este aditivo en Li_2O y Y_2O_3 . En la síntesis por liofilización sólo se observa la formación de $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$.

Finalmente, el estudio de la termodinámica del proceso de síntesis mediante calorimetría diferencial de barrido muestra que en el caso de reacción en estado sólido se produce inicialmente un proceso exotérmico correspondiente a la formación del polimorfo de baja temperatura $X1-Y_2SiO_5$ a $\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de un proceso endotérmico correspondiente a la formación de la fase líquida transitoria a $\sim 985\text{ }^{\circ}\text{C}$ (se observa solo en el caso de $LiYO_2$, en el caso de Al_2O_3 se sugiere que se han producido efectos adicionales asociados a la masa y la transferencia de calor durante la medida que impiden su observación) y finalmente se observan dos picos exotérmicos, el primero de ellos muy ancho correspondiente a la transformación de fase del polimorfo de alta temperatura $X2-Y_2SiO_5$ a $\sim 1200-1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el segundo a $\sim 1350-1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente a la cristalización de esta última fase.

En el caso de la síntesis mediante liofilización, aparecen inicialmente tres picos exotérmicos a baja temperatura entre $100-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ asociados a la evaporación del agua adsorbida y a la descomposición de las especies orgánicas procedentes de los precursores. A alta temperatura aparecen dos picos exotérmicos a $\sim 980-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1270\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponden con la formación de los polimorfos de baja temperatura de $X1-Y_2SiO_5$ y al polimorfo de alta temperatura $X2-Y_2SiO_5$, respectivamente. Estos últimos valores son similares a sus correspondientes observados por el primer método de síntesis mediante reacción en estado sólido-líquido.

La segunda parte de este proceso de obtención de un material puro, compacto y denso de Y_2SiO_5 implica la sinterización de los polvos de Y_2SiO_5 obtenidos por los diferentes métodos de síntesis mencionados anteriormente. Se han utilizado dos métodos para sinterizar estos polvos de Y_2SiO_5 , sinterización convencional y Spark Plasma Sintering (SPS). Tras su caracterización, los resultados más importantes a destacar son los siguientes:

El análisis de los productos cristalinos revela que las muestras sinterizadas convencionalmente presentan como fase principal el polimorfo de alta temperatura de Y_2SiO_5 , además de una fase secundaria en una proporción pequeña correspondiente a la fase $\gamma-Y_2Si_2O_7$, como consecuencia de la presencia de SiO_2 remanente tras la síntesis. En el caso de la sinterización por SPS, la única fase producida corresponde a $X2-Y_2SiO_5$ usando los polvos de Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (liofilizado), ya que este

proceso es tan rápido que no da lugar a que se produzcan reacciones secundarias que formen fases secundarias.

En las micrografías realizadas por SEM y TEM para la caracterización microestructural de las muestras sinterizadas se observa que las muestras presentan una microestructura con una distribución homogénea y equiaxiada de granos bien formados que presentan una forma poligonal. Las muestras en las que se ha usado un aditivo tienen una porosidad inferior y mayor tamaño de grano. Se obtiene un tamaño medio de grano de $\sim 1,5$ y $2\ \mu\text{m}$ en las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2), respectivamente, y densidades en torno al 90%.

Con respecto las muestras sinterizadas mediante Spark Plasma Sintering, se obtienen densidades superiores al 95%. También presentan una microestructura con una distribución de grano homogénea y equiaxiada, con un tamaño medio de grano de $\sim 1\ \mu\text{m}$.

Una vez obtenido un material cerámico denso y compacto de Y_2SiO_5 mediante los métodos de síntesis y sinterización mencionados anteriormente, se procedió al estudio de sus propiedades fundamentales para su aplicación como recubrimiento de barrera ambiental, así como la influencia del método de fabricación en dichas propiedades. En primer lugar, se evaluaron sus propiedades termomecánicas y térmicas a alta temperatura cuyas conclusiones más importantes se destacan a continuación:

Los ensayos mecánicos de resistencia en compresión a velocidad de traviesa constante han mostrado que, en el intervalo de temperatura estudiado, 1200-1400 °C, las muestras de Y_2SiO_5 sinterizadas convencionalmente, Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) presentan un cambio apreciable en sus propiedades mecánicas conforme aumenta la temperatura, llegándose a alcanzar una deformación homogénea, sin fractura ni daños macroscópicos para valores superiores a $\epsilon=20\%$. Este cambio apreciable se lleva a cabo a través de una transición frágil-dúctil que se produce a partir de 1250 °C. Los materiales sinterizados por SPS, por su menor tamaño de grano, muestran un comportamiento superplástico.

Se han ensayado ensayos de fluencia para determinar los parámetros de fluencia, exponente de tensión n y energía de activación de fluencia Q , los cuales proporcionan información acerca de los mecanismos de deformación implicados en el proceso de

deformación estacionaria. Los valores obtenidos de los parámetros de fluencia n y Q para determinar los mecanismos de deformación plástica a alta temperatura de cada una de las diferentes muestras del material Y_2SiO_5 revelan que en el caso de las muestras Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) y Y_2SiO_5 (3% $LiYO_2$) sinterizadas convencionalmente ($n=1$, $Q=Q_{gb}$), el mecanismo de deformación plástica corresponde a fluencia difusional a través de las juntas de grano (fluencia Coble). El estudio de la microestructura de las muestras deformadas, en el que se observa un aumento progresivo del tamaño de los granos, apoya este resultado.

En el caso de las muestras sinterizadas por SPS, los valores obtenidos de los parámetros de fluencia n y Q ($n=2$, $Q=Q_{gb}$) permiten identificar el deslizamiento de junta de grano acomodado parcialmente por dislocaciones como el mecanismo responsable de la deformación plástica. Este resultado es consistente con el tamaño de grano de fino de las muestras y con el hecho de que los granos mantengan su forma equiaxiada durante la deformación. Las observaciones de TEM corroboran también este resultado.

El estudio de la conductividad térmica a alta temperatura (rango de valores medidos entre 1273-1673 K) de las distintas muestras del material Y_2SiO_5 a través de la medida de la difusividad térmica mediante la técnica Laser Flash indica que la conductividad térmica de estos materiales es bastante baja, con unos valores comprendidos entre $k=1,5-1,8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y similares a los encontrados por otros autores. Dichos valores de la conductividad térmica hacen del Y_2SiO_5 un candidato prometedor para su aplicación como recubrimiento de barrera ambiental.

Para finalizar con este estudio de propiedades, se ha estudiado la durabilidad ambiental de diferentes muestras de Y_2SiO_5 para su posible aplicación como recubrimiento de barrera ambiental en turbinas de gas. Dicho estudio se ha llevado a cabo a partir de su interacción con sales basadas en aluminosilicatos de calcio y magnesio, más conocidas como CMAS, presentes en las turbinas de gas, se ha estudiado también la posible influencia de la ruta de procesado de este material sobre dicha propiedad. Los resultados más relevantes se señalan a continuación:

Un primer estudio ha consistido en la interacción Y_2SiO_5 -CMAS mediante el calentamiento a 1300 °C en aire a diferentes tiempos de una mezcla de diferentes muestras de Y_2SiO_5 con CMAS. El análisis mediante difracción de rayos X (XRD), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM) revelaron que,

en todos los casos, independientemente de la ruta de proceso, existe una fuerte y rápida reacción entre Y_2SiO_5 y CMAS produciendo unos precipitados alargados en forma hexagonal correspondiente a la fase hexacelsiana de $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$, resultantes de un mecanismo de solución-reprecipitación del material Y_2SiO_5 en la matriz vítrea de CMAS.

El segundo estudio en el que se evaluó el comportamiento de la reacción entre Y_2SiO_5 y CMAS en la intercara se llevó a cabo perforando distintas muestras sólidas y compactas de Y_2SiO_5 , rellenando dicha perforación con una carga de CMAS de 35 g/cm^2 (concentración aproximada presente en una turbina de gas) y finalmente calentando dicha muestra sólida de Y_2SiO_5 con CMAS a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire. Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica (SEM) y espectroscopía de energía dispersada de Rayos X (EDX) mostraron que la porosidad de la muestra, dependiente de la ruta de procesado de la misma, es un factor importante que refuerza la zona de reacción permitiendo a la fase vítrea de CMAS penetrar a través de los poros y disolver Y_2SiO_5 para formar la fase hexacelsiana de $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$. El análisis mediante EDX reveló la presencia de calcio en estos precipitados hexagonales con forma de aguja, confirmando así la fase hexacelsiana de $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$.

Tras estas conclusiones, se puede finalizar indicando que los estudios realizados en este trabajo sobre el material cerámico Y_2SiO_5 han permitido aportar información no conocida anteriormente sobre propiedades fundamentales que resultan esenciales para evaluar su comportamiento a largo plazo y su vida útil como recubrimiento. Así como también, la dependencia de estas propiedades con respecto al proceso de fabricación. Con ello, se ha contribuido a la aplicabilidad y mejora de este material Y_2SiO_5 como recubrimiento de barrera ambiental.

Conclusions

This work is devoted to the fabrication of a pure and dense ceramic material Y_2SiO_5 by means of different synthesis and sintering methods in order to evaluate fundamental properties for its application as an environmental barrier coating for high temperature applications. These properties comprise thermomechanical, thermal and environmental durability behavior which are essential to assess the long-term behavior and lifetime of yttrium silicate based environmental barrier coatings. Moreover, the study of the influence on aforementioned properties-fabrication relationship was studied. The main conclusions of this work are indicated as follows:

Regarding the synthesis process in Y_2SiO_5 ceramic material fabrication, it should be mentioned:

Y_2SiO_5 powders were successfully synthesized by two different methods: solid-state reaction (with and without additives) and freeze-drying. These resulting powders were characterized by means of X-ray diffraction (XRD) and particle size distribution in order to analyze crystalline products obtained and their final particle size. And thermodynamic study was also undergone to understand the synthesis process by differential scanning calorimetry (DSC). Particle size analysis indicates an important decrease, less than one order, it was achieved by ball-milling of the particles of the precursors to produce a homogeneous mixture prior to the calcination process.

Afterwards, the particle size of the calcinated mixture powders shows an identical distribution in both different mixtures, Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) and Y_2SiO_5 (3% LiYO_2). The final average particle size after calcination process in these mixtures was $\sim 1\mu\text{m}$.

X-Ray Diffraction analysis of crystalline products reveals the main phase obtained by solid-state reaction is high temperature yttrium silicate polymorph, X2- Y_2SiO_5 . In the Al_2O_3 additive case, this aforementioned phase is the only one obtained. However, in LiYO_2 additive case, a secondary phase of Y_2O_3 appears due to decomposition of this additive into Li_2O and Y_2O_3 . In freeze-drying synthesis, X2- Y_2SiO_5 is the only phase obtained.

Finally, a thermodynamic study of synthesis process by differential scanning calorimetry shows initially in solid-state reaction an exothermic peak at $\sim 950^\circ\text{C}$ corresponding to low temperature polymorph X1- Y_2SiO_5 formation, an endothermic process is then produced corresponding to transient liquid phase formation at $\sim 985^\circ\text{C}$

(that is only observed in LiYO_2 additive since in Al_2O_3 case it's likely to produce additional effects related to heat transfer and mass). Finally, two exothermic peaks are shown, the first one is a broad peak corresponding to high temperature polymorph $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$ formation at $\sim 1200\text{-}1250^\circ\text{C}$ and the second one is the complete crystallization of these phases and occurs at $\sim 1350\text{-}1400^\circ\text{C}$.

In freeze-drying synthesis, three exothermic peaks appear at low temperature between $100\text{-}400^\circ\text{C}$ related to adsorbed water evaporation and organic species decomposition from precursors. At high temperatures, two exothermic peaks appear at $\sim 980\text{-}1000^\circ\text{C}$ and 1270°C corresponding to low and high polymorph formation, $\text{X1-Y}_2\text{SiO}_5$ and $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$, respectively. These last values are similar with regard to those obtained in solid-liquid state reaction synthesis.

The second process of material fabrication involves sintering of Y_2SiO_5 powders synthesized by aforementioned synthesis methods. Sintering process was undergone by means of two different sintering methods: conventional sintering and Spark Plasma Sintering (SPS). After characterization of these sintered samples, the most important remarkable results are as follows:

Crystalline products analysis reveals conventional sintered pellets show high temperature polymorph $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$ as main phase obtained. In addition, a secondary phase of $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ from unreacted SiO_2 after synthesis process appears in a minor proportion. Spark Plasma Sintered pellets present an only phase which corresponds to high temperature polymorph $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$ due to this high speed process avoids secondary reactions that lead to secondary phase formations.

Microstructural characterization of sintered samples were observed by SEM and TEM. All samples have a homogeneous microstructure formed by equiaxed grains with a polygonal shape. Sintered samples using additive present less porosity and higher grain size than without using additive. An average grain size of $\sim 1,5$ and $2\text{ }\mu\text{m}$ in samples Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) and Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) is obtained, respectively. The density is approximately 90% in these samples.

Spark Plasma sintered pellets present densities over 95% of theoretical value. These samples also have a homogeneous microstructure formed by equiaxed grains with an average grain size of $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$.

Once a bulk dense material of Y_2SiO_5 is obtained by means of different aforementioned process of synthesis and sintering, fundamental properties for environmental barrier coatings were studied, as well as, the influence of fabrication route on those properties. Firstly, thermomechanical and thermal properties at high temperature were evaluated, the most important aspects are highlighted below:

Compression resistance tests performed at a constant crosshead velocity and at high temperature, 1200-1400 °C, show conventional sintered pellets Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) and Y_2SiO_5 (3% LiYO_2) present a significant transition in their mechanical properties with increasing temperature, achieving a homogenous deformation, without cracks or macroscopic damages at values over to $\varepsilon=20\%$. That significant variation is due to the brittle-ductile transition from 1250 °C.

Creep tests were carried out in order to determine creep parameters, the stress exponent n and activation energy for creep Q that provide information about atomistic mechanism of steady state plastic deformation. For conventional sintered pellets Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3) and Y_2SiO_5 (3% LiYO_2), the stress exponent is $n = 1$ and activation energy $Q = Q_{gb}$, that is a characteristic of a diffusion-controlled grain boundary sliding (Coble diffusional creep). Microstructural study of samples deformed reveals a progressive increase of the grain size with the temperature, supporting this plastic deformation mechanism.

In Spark Plasma sintered pellets, Y_2SiO_5 (3% Al_2O_3 , SPS) and Y_2SiO_5 (freeze-dried, SPS), the stress exponent and activation energy for creep are $n=2$ and $Q=Q_{gb}$. These values suggest that the grain boundary sliding accommodated by dislocations is the main plastic deformation mechanism. This result is consistent with the fine grain size of the polycrystalline samples, as well as, the absence of microstructural changes during the deformation (grains remain equiaxed). TEM study of deformed sample confirms this plastic deformation mechanism.

High temperature thermal conductivity study ($T^a=1273\text{-}1673$ K) of different Y_2SiO_5 samples by means of thermal diffusivity measurements carried out by the Laser Flash technique indicates a low thermal conductivity values of this material, $k=1,5\text{-}1,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. This value of thermal conductivity makes Y_2SiO_5 promising and suitable candidate for its application as environmental barrier coating.

Finally, in order to complete this study about properties, environmental durability of different samples of Y_2SiO_5 was studied for possible environmental barrier coating

applications. This study was carried out by interaction with Ca and Mg based aluminosilicate salts, broadly known as CMAS, originating from siliceous debris ingested with the intake air in inner gas turbine engines. The influence of fabrication route on this property has been studied. The most significant results are shown as follows:

The influence of the synthesis routes and impurity presence on the interaction between calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS) and Y_2SiO_5 topcoat material as environmental barrier coating have been studied. The first study consisted of CMAS- Y_2SiO_5 interaction by means of heating at 1300 °C in air mixing CMAS powders and three different Y_2SiO_5 powder samples. X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM) revealed, in all cases of Y_2SiO_5 , there is a strong and fast reaction between CMAS- Y_2SiO_5 to produce needle-like precipitates of an hexacelsian phase, $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$, by dissolution-reprecipitation mechanism into CMAS glass. And thus, this interaction is independent of these aforementioned factors.

The second study was the behavior of the yttrium silicate/CMAS reaction interfaces. For this purpose, three different Y_2SiO_5 bulk samples sintered by different methods were exposed to CMAS by means of drilling wells and filled with a CMAS load of 35 g/cm². The results performed by scanning electron microscopy (SEM) shows sample porosity is a key factor to enhance the reaction zone in order to allow CMAS powders to be able to penetrate through pores and dissolve Y_2SiO_5 to form calcium-containing modified hexacelsian phase, $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements revealed the presence of calcium in the needle-like hexagonal precipitates, confirming this calcium-containing modified hexacelsian phase, $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$.

After final conclusions, it can be concluded that these studies about Y_2SiO_5 ceramic material have made it possible to provide information, previously unavailable, of fundamental properties that are essential in order to assess the long-term behavior and lifetime of Y_2SiO_5 based environmental barrier coatings. As well as, the influence of these properties with regard to the fabrication process. Thus, this work has contributed to the applicability and upgrades of Y_2SiO_5 material as environmental barrier coating.